

УФИМСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ БАШКОРТОСТАН

У.М. Джемилев, Н.Р. Поподько,  
Е.В. Козлова

**МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЙ  
КАТАЛИЗ  
В ОРГАНИЧЕСКОМ  
СИНТЕЗЕ**

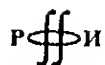


**АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ  
СОЕДИНЕНИЯ**

Под общей редакцией чл.-корр. РАН У.М. Джемилева



МОСКВА "ХИМИЯ" 1999



УДК 541.49+542.91+542.97+  
+542.971.2+547+  
+547.1'13+547.51+  
+661.862+661.718.1

“Издание осуществлено при  
поддержке Российского фонда  
фундаментальных исследований  
по проекту № 99-03-46020”

Металлокомплексный катализ в органическом синтезе. Али-  
циклические соединения/У. М. Джемилев, Н. Р. Поподько,  
Е. В. Козлова. – М.: Химия. 1999. 648 с.  
ISBN 5-7245-0987-3

Монография посвящена целенаправленному синтезу циклических органиче-  
ских соединений с использованием металлоорганических соединений и методов  
металлокомплексного катализа.

В первом разделе изложены методы получения и физико-химические харак-  
теристики компонентов наиболее широко используемых каталитических систем  
(соли и комплексы переходных металлов, лиганды и восстановители). Во вто-  
ром разделе представлен уникальный методический материал по каталити-  
ческому синтезу циклических органических соединений. Для каждого соедине-  
ния приведены структурная формула, физико-химические характеристики,  
методики получения, библиография. В конце книги имеется формульный ука-  
затель.

Книга предназначена для широкого круга химиков, в первую очередь для  
специалистов в области металлокомплексного катализа и синтетической орга-  
нической химии, для инженеров, работающих на химических производствах,  
аспирантов, преподавателей и студентов химических вузов.

Табл. 35. Ил. 4. Библиогр.: более 1000 назв.

М 1705000000 - 009  
050(01) - 99 Без объявл.

ISBN 5-7245-0987-3

© У. М. Джемилев, Н. Р. Поподько,  
Е. В. Козлова, 1999

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие .....	4
Список условных обозначений и сокращений .....	7

### РАЗДЕЛ ПЕРВЫЙ

<b>МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ. ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ И КОМПОНЕНТОВ КАТАЛИТИЧЕ- СКИХ СИСТЕМ .....</b>	<b>8</b>
Глава 1. Комплексы переходных металлов .....	8
Глава 2. Лиганды (фосфорорганические и другие) .....	121
Глава 3. Восстановители (алюминийорганические соединения) .....	159

### РАЗДЕЛ ВТОРОЙ

<b>КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЦИКЛИЧЕСКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ .....</b>	<b>173</b>
Глава 1. Циклопропаны [C <sub>3</sub> ] .....	173
Глава 2. Циклобутаны [C <sub>4</sub> ] .....	277
Глава 3. Циклопентаны [C <sub>5</sub> ] .....	358
Глава 4. Циклооктаны [C <sub>8</sub> ] .....	457
Глава 5. Циклодеканы [C <sub>10</sub> ] .....	542
Глава 6. Циклододеканы [C <sub>12</sub> ] .....	593
Глава 7. Другие циклы .....	621
Формульный указатель .....	631

## ПРЕДИСЛОВИЕ

К числу наиболее важных достижений последних десятилетий в области химии и химической технологии следует отнести открытие металлокомплексного катализа (МКК).

Это эпохальное открытие, явившееся итогом исследований нескольких поколений химиков, получило стремительное развитие в Германии, Канаде, Японии, Италии, США и нашей стране. Фундаментальные исследования в области МКК, выполненные в лабораториях и научных центрах этих стран, легли в основу создания современных химических технологий стереоспецифической полимеризации олефинов и диенов, гидроформилирования, карбонилирования, окисления олефинов, асимметрического гидрирования, линейной и циклической олигомеризации олефинов, метатезиса, теломеризации и др. и уже позволили наладить производство многочисленных уникальных продуктов малотоннажной химии.

Первые исследования в области линейной и циклической олигомеризации олефинов, сопряженных диенов и ацетиленов с применением *гомогенных* металлокомплексных катализаторов (ГМК) на основе низковалентного никеля, выполненные немецкой школой химиков под руководством Г. Вилке и его учеников, просто ошеломили исследователей своей оригинальностью и дали возможность проводить в мягких условиях с высокой регио- и стереоселективностью ранее трудноосуществимые синтезы циклических и ациклических соединений, получение которых другими методами весьма сложно.

Значительный вклад в становление и развитие исследований в данной области внесли японские химики (А. Yamamoto, F. Sato, S. Akutagawa, T. Takahashi), которые первыми показали, что комплексные катализаторы на основе соединений Fe, Co и Pd могут быть с успехом использованы как в реакциях гомо- и со-олигомеризации простейших ацетиленов и диенов, так и в синтезе гетероциклических и природных соединений. Особое место в этом ряду исследований принадлежит российским ученым, академикам М.Е. Вольпину, А.Е. Шилову, И.И. Моисееву, Г. А. Тол-

стикову, И. П. Белецкой, К. И. Замараеву, Б. А. Долгоплову, открывшим способы каталитического восстановления молекулярного азота до аммиака и гидразина, окисления олефинов в карбонильные соединения, фотокаталитического разложения воды и изучившим реакции стереоспецифической полимеризации, а также линейной и циклической олигомеризации сопряженных диенов. Мировое признание получили работы академика О. М. Нефедова по использованию ГМК в химии малостабильных молекул.

С развитием исследований в области ГМК у химиков появилась возможность целенаправленно в одну стадию конструировать простые и сложные органические и металлоорганические молекулы заданного строения, исходя из простейших непредельных соединений.

В настоящее время накоплен огромный фактический материал по использованию методов металлокомплексного катализа в синтезе органических, металлоорганических и неорганических молекул, в том числе природной структуры, но, к сожалению, разбросанный по многочисленным монографиям, статьям, патентам и диссертациям. Все это создает большие трудности при поиске эффективной методики синтеза необходимого соединения не только для начинающего химика, но и для зрелого исследователя. Помимо указанного, описанные в литературе методы синтеза с применением гомогенных металлокомплексных катализаторов зачастую трудно воспроизвести и требуется критическое осмысление. В связи с этим возникла настоятельная необходимость систематизации имеющегося материала в серии монографий о методах ГМК в органическом синтезе, попытка которой и осуществлена в данной книге.

Здесь приведены наиболее надежные препаративные синтезы, большинство из которых усовершенствовано или проверено в лаборатории каталитического синтеза (руководитель — чл.-корр. РАН У. М. Джемилев) Института нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН (Уфа).

Книга посвящена одному из наиболее перспективных направлений ГМК в современной химической науке и технологии — целенаправленному синтезу алициклических органических соединений — и состоит из двух разделов. Первый раздел вводит читателя в практику металлокомплексного катализа и содержит подробные сведения о методах получения и физико-химических характеристиках компонентов наиболее широко используемых каталитических систем: солей и комплексов переходных металлов, лигандов и восстановителей.

Во втором разделе представлен уникальный в плане препаративной органической химии методический материал по катали-

тическому синтезу из олефинов, 1,3-диенов и ацетиленов алициклических органических соединений с малыми ( $C_3 - C_5$ ), средними ( $C_8 - C_{12}$ ) и макроциклами ( $C_{14}, C_{16}$ ).

Книга построена по единому плану: для каждого соединения приведены структурная формула, физико-химические характеристики, способы синтеза и подробная библиография. В конце книги помещен формульный указатель, позволяющий читателю найти в данной книге синтез интересующего его соединения. Все соединения в указателе располагаются по главам в соответствии с содержанием книги и брутто-формулой (см. пояснения к указателю).

Книга является первым сборником из серии, планируемой для издания и посвященной возможностям металлокомплексного катализа в органическом синтезе. Последующие издания планируются посвятить линейной гомо- и соолигомеризации олефинов, сопряженных диенов и ацетиленов, кросс-сочетанию органических и металлоорганических нуклеофилов с аллильными электрофилами, синтезу гетероциклов, природных соединений и металлоорганических соединений непереходных металлов.

Мы чрезвычайно признательны коллегам и сотрудникам лаборатории каталитического синтеза Института органической химии РАН и Института нефтехимии и катализа Академии наук Республики Башкортостан, работы которых составили значительную часть в представленном издании, за важные предложения и критический комментарий. Мы выражаем особую благодарность за полезные советы и ценную научную информацию докт. хим. наук Р. И. Хуснутдинову, докт. хим. наук А. Г. Ибрагимову, кандидатам хим. наук В. А. Докичеву и О. С. Востриковой, а также канд. хим. наук Р. Л. Гайсину за неоценимую помощь при переводе немецких работ.

Профессор У. Джемилев

## СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

Ac	$CH_3CO$	ацето
acac	$CH_3COCH=C(O-)-CH_3$	ацетилацетонато
Alk		алкил
Bipy		2,2'-бипиридил
Bu	$C_4H_9$	бутил
Cr	$C_5H_5$	циклопентадиенил
$Cu(OTf)_2$		трифторметансульфонат меди (трифат Cu)
$Cu(hfacac)_2$		гексафторацетилацетонат меди
Et	$C_2H_5$	этил
Me	$CH_3$	метил
Ph	$C_6H_5$	фенил
Pr	$C_3H_7$	пропил
Tol	$CH_3C_6H_4$	толил

АОС	- алюминийорганические соединения	спиро-	- 7-спиробисцикло[2.2.1]геп-
Бинор-S	- <i>эндо</i> , <i>цис</i> , <i>эндо</i> -гептацикло-[8.4.0.0 <sup>2,12</sup> .0 <sup>3,8</sup> .0 <sup>5,9</sup> .0 <sup>11,13</sup> ] тетрадекан	НБД	- тадиен-2,5
ВЦГ	- 4-винилциклогексен-1	НММ	- нитрозометилмочевина
ДБА	- дибензилиденацетон	p.s.i.	- round/square inch-фунт/дюйм <sup>2</sup> = 0,068 атм
ДВЦБ	- дивинилциклобутан	ТГФ	- тетрагидрофуран
ДИФОС	- 1,2-бис(дифенилфосфино)этан	ТИБА	- триизобутилалюминий
ДМФА	- диметилформамид	ТМЭДА	- N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин
ДМЦБ	- диметилциклобутан	ЦД	- циклодека-1Z,5E-диен
ДТ	- декатриен-1,4,9	ЦДЛТ	- циклодекатриен-1,5,9
ДЦПД	- дициклопентадиен	ЦОД	- циклоокта-1Z,5Z-диен
НБ	- норбориен	ЦОТ	- циклооктатетраен-1,3,5,7
НБД	- норборнадиен	ЦПД	- циклопентадиен
		ЭДАА	- этилдиазоацетат

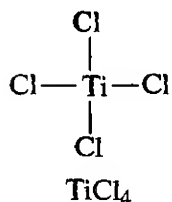


# МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ. ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ И КОМПОНЕНТОВ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

## Глава 1

## КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

## ТЕТРАХЛОРИД ТИТАНА (IV)



$M = 189,71$

Т. кип.  $136^\circ\text{C}$

Т. пл.  $-24,8^\circ\text{C}$

$d_4^{20} = 1,7$

Бесцветная жидкость с резким запахом, сильно дымящая во влажном воздухе. При растворении в воде практически полностью подвергается гидролитическому расщеплению.

Тетрахлорид титана – легкодоступное вещество, имеющееся в продаже. Обычно он загрязнен примесями  $\text{VOCl}_3$  и  $\text{FeCl}_3$  (0,01–0,5%), окрашивающими  $\text{TiCl}_4$  в желтый цвет. Поэтому перед применением его необходимо дополнительно очистить. *Следует хранить в запаянных ампулах или в инертной атмосфере в стеклянных емкостях с полиэтиленовыми крышками.*

## Способ очистки [1]

Для удаления примесей (0,01–0,5%) к  $\text{TiCl}_4$  добавляют 1 г порошкообразной меди и нагретую до  $90\text{--}100^\circ\text{C}$  жидкость в течение 15 мин несколько раз встряхивают. Охлажденный  $\text{TiCl}_4$  сливают с осадка в вытяжном шкафу в вакуумную дистилляционную установку (рис. 1), которую предварительно прогревают в вакууме. Между аппаратурой и насосом помещают охлаждаемую ловушку и колонку с  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ . (При перегонке при нормальном давлении получается довольно чистый для большинства целей продукт.) Для уплотнения соединений на шлифах применяют силиконовую смазку или еще лучше тефлоновые манжеты. В качестве приемника основной фракции, а также для ее хранения лучше использовать сосуд 4. После перегонки  $\text{TiCl}_4$  в этот сосуд

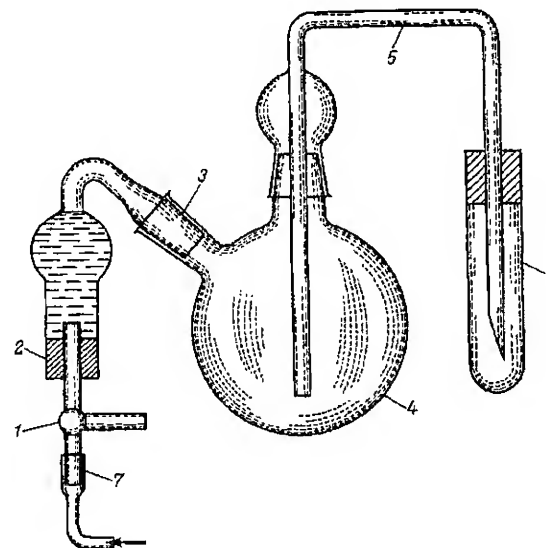


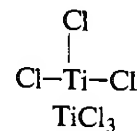
Рис. 1. Вакуумная перегонная установка

через шлиф 3, сосуд 4 закрывают трубкой 2, содержащей осушитель. Тетрахлорид титана можно отливать в другой сосуд 6, присоединяемый через пробку из силиконового каучука. Для этого жидкость переливают по сифону 5 при помощи надувной камеры, подсоединяемой к 7. Путем откачки через трехходовой кран 1 процесс переливания можно мгновенно прекратить. Если сразу после отсоединения сосуда 6 надеть защитный колпачок, то гидролиз практически не происходит.

## Литература

1. Ehrlich P. und Siebert W.//Z. Anorg. Allgem. Chem. 1959. Bd. 302. Н. 5–6. S. 275–283.

## ТРИХЛОРИД ТИТАНА

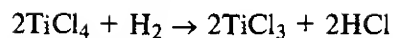


$M = 154,26$

Кристаллы от фиолетового до черного цвета, возгоняющиеся в вакууме при  $425\text{--}440^\circ\text{C}$ . Выше  $450^\circ\text{C}$  происходит разложение на  $\text{TiCl}_2$  и  $\text{TiCl}_4$ . Трихлорид титана очень гигроскопичен, поэтому его следует хранить в запаянных ампулах!

## Получение

Способ 1 [1-4]



Трихлорид титана образуется при нагревании паров  $\text{TiCl}_4$  до 600–800 °С в токе совершенно чистого и сухого водорода с последующим быстрым охлаждением продукта. Тетрахлорид титана предварительно перегоняют несколько раз в атмосфере сухого  $\text{CO}_2$ , собирая фракцию, кипящую при 136–137 °С (рис. 2). Предварительно всю аппаратуру высушивают в токе водорода. Через патрубок 2 вводят 25 г  $\text{TiCl}_4$ , быстро нагревают печь до 800 °С и включают циркуляцию воды через охлаждаемый палец 4 (в работах [1, 2] аппаратура изготовлена из тугоплавкого стекла, поэтому нагревание проводили только до 600–650 °С). Не прекращая подачи водорода, нагревают колбу 1 так, чтобы  $\text{TiCl}_4$  почти кипел. Это необходимо в связи с тем, что лишь в присутствии избытка  $\text{TiCl}_4$  препарат получается свободным от примеси  $\text{TiCl}_2$ . Трихлорид титана осаждается на охлаждаемой трубке 4. Непрореагировавший  $\text{TiCl}_4$  собирают в охлаждаемый сухим льдом приемник 6.

После перегонки из колбы 1 всего взятого количества  $\text{TiCl}_4$  печь выключают. Она быстро охлаждается, поскольку теплоизоляция изготовлена из тонкого слоя асбеста. Как только температура понизится до 120 °С, прекращают подачу воды в охлаждаемый "палец" и в течение нескольких часов поддерживают температуру печи на этом уровне. Таким образом  $\text{TiCl}_3$ , находящийся на конце охлаждаемого пальца, освобождается от примеси  $\text{TiCl}_4$ . Для удаления  $\text{TiCl}_4$  из остальной части аппаратуры, прибор прогревают открытым пламенем горелки. После этого его охлаждают потоком водорода, а затем вместо водорода пропускают сильную струю  $\text{CO}_2$  или аргона.

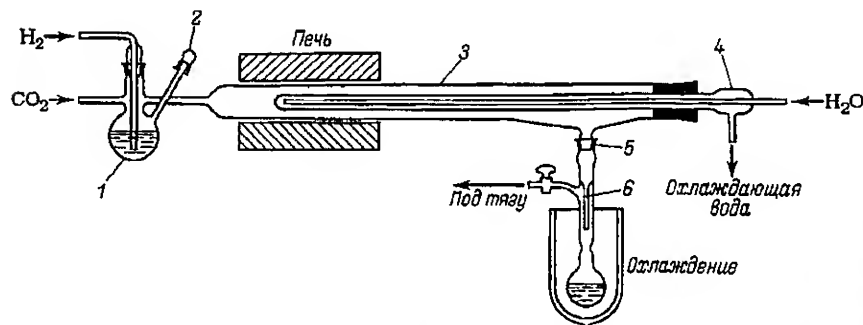


Рис. 2. Установка для получения небольших количеств трихлорида титана [3]

Отсоединяют приемник 6 и заменяют его на заранее приготовленный сборник. Понемногу выдвигают охлаждаемый палец 4 с пробкой из трубки и с помощью какого-либо приспособления счищают  $\text{TiCl}_3$  в сборник. Выход чистого вещества составляет 2–3 г.

Способ 2 [5, 6]

Большие количества  $\text{TiCl}_3$  (150–200 г) с чистотой ~98% можно получить, восстанавливая водородом  $\text{TiCl}_4$  на поверхности раскаленной вольфрамовой проволоки в приборе, схема которого представлена на рис. 3.

Реакционный сосуд 1 вместимостью 4 л, изготовленный из стекла пирекс, закрывается плоской пришлифованной крышкой 2 с четырьмя отверстиями: одним посередине и тремя, расположенными симметрично вокруг центрального. В центральное отверстие вставляют трубку 3, закрывающуюся резиновой пробкой 4 с двумя отверстиями. На вольфрамовых стержнях 5 диаметром 6 мм, проходящих через эти отверстия, крепят вольфрамовую проволоку 6, длина и толщина которой зависят от характеристик имеющегося в распоряжении источника тока\*.

После сборки аппаратуры ее основательно продувают очищенным и высушенным водородом, который поступает через кран 7, а выходит через кран 8. После удаления всей влаги при продолжающемся пропускании водорода кран 8 закрывают, а открывают кран 9. Через воронку 10 в перегонную колбу 11 вливают 1 л (1700 г)  $\text{TiCl}_4$ , а затем почти полностью перегоняют его в реакционный сосуд 1. После этого прибор для перегонки отсоединяют и быстро закрывают отверстие 12. Реакционный сосуд 1 обогревают в его нижней трети. При этом пары  $\text{TiCl}_4$  конденсируются на стенках и на крышке\*\* и смывают образующийся в результате реакции  $\text{TiCl}_3$ . При слишком сильном кипении  $\text{TiCl}_4$  твердый  $\text{TiCl}_3$  может захватиться потоком водорода, попасть в холодильник и забить его. Обратный холодильник устанавливают для полной конденсации паров  $\text{TiCl}_4$ .

\*Для нагревания до 1000–1100 °С проволоки толщиной 1 мм и длиной 30 см необходимо пропускать ток силой 36 А при напряжении 8,6 В. Не следует применять более тонкую проволоку, так как она может перегореть во время опыта: при использовании более длинной проволоки скорость взаимодействия возрастает. Часто вольфрамовая проволока настолько хрупка, что ломается при попытке ее согнуть при комнатной температуре. В этом случае ее навивают на алундовую трубку диаметром 1,5 см при одновременном нагревании в пламени кислородной горелки. Для уплотнения соединений на шлифах используют силиконовую смазку или тефлоновые вставки (манжеты).

\*\*При необходимости для охлаждения используют вентилятор.

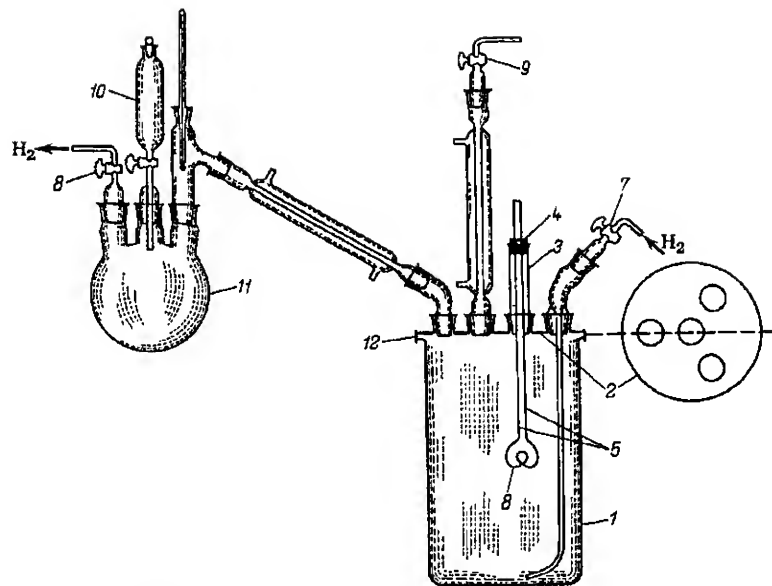


Рис. 3. Прибор для получения больших количеств трихлорида титана

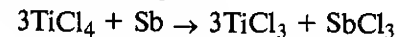
Как только режим кипения  $\text{TiCl}_4$  установится, вольфрамовую проволоку нагревают до светло-красного каления. Тотчас же начинается реакция восстановления, сопровождающаяся образованием фиолетовых паров  $\text{TiCl}_3$ . Твердый  $\text{TiCl}_3$  конденсируется на стенках сосуда, и большая его часть смывается в нижнюю часть сосуда с жидким  $\text{TiCl}_4$ . (Следует внимательно следить за подачей водорода, так как при случайном резком охлаждении сосуда образуется вакуум, и в сосуд может попасть воздух. Это приведет либо к перегоранию нити, либо вызовет гидролиз.) Как только  $\text{TiCl}_4$  перестанет стекать по стенкам сосуда, реакцию прекращают. Нагрев нити отключают. Сосуду дают охладиться в токе водорода.

Тетрахлорид титана можно отогнать а) прямо из сосуда 1, если быстро заменить его крышку на новую, с одним отверстием; б) на масляной бане при  $150^\circ\text{C}$ , если перенести содержимое сосуда 1 в широкогорлую перегонную колбу. От следов адсорбированного  $\text{TiCl}_4$  освобождаются при нагревании в вакууме при  $200^\circ\text{C}$ , при этом удаляются и другие летучие примеси.

Получают ~150 г  $\text{TiCl}_3$  (90% в расчете на израсходованный  $\text{TiCl}_4$ ). ( $\text{TiCl}_3$  часто самовоспламеняется во влажном воздухе, поэтому разгрузку препарата следует производить в инертной атмосфере.)

### Способ 3 [7]

Восстановить  $\text{TiCl}_4$  до  $\text{TiCl}_3$  без применения сложной аппаратуры можно при действии сурьмы:



Раствор  $\text{SbCl}_3$  ( $d = 1,265$ ) восстанавливают цинковой пылью. Образующуюся сурьму промывают сначала несколько раз  $0,1\text{M}$   $\text{HCl}$  (до полного удаления цинка из раствора), затем обрабатывают спиртом и эфиром, после чего высушивают в токе диоксида углерода.

В ампулу, содержащую 28 г свежеперегнанного  $\text{TiCl}_4$ , вносят 6 г сурьмы. Ампулу запаивают и затем нагревают в течение 5 ч при  $340^\circ\text{C}$ . После охлаждения ампулу вскрывают с обоих концов, а смоченную тетрагидридом титана массу переносят в токе  $\text{CO}_2$  через боковой патрубков в трехгорлую склянку. Через второй боковой патрубков из капельной воронки приливают  $\text{CCl}_4$  и при перемешивании растворяют в нем непрореагировавший  $\text{TiCl}_4$  (мешалку устанавливают в средний патрубков).

После оседания на дно твердого продукта реакции прозрачную жидкость вытесняют давлением пропускаемого  $\text{CO}_2$  через предварительно введенную в другой патрубков и направленную вверх сифонную трубку. Описанную обработку повторяют до тех пор, пока продукт не будет свободен от  $\text{TiCl}_4$ . Образовавшийся при реакции  $\text{SbCl}_3$  растворяют в эфире, остатки которого удаляют в токе  $\text{CO}_2$  при одновременном нагревании смеси на водяной бане. В осадке остается  $\text{TiCl}_3$  (теоретический выход) в виде фиолетового порошка, который в атмосфере  $\text{CO}_2$  переносят в сосуд для хранения.

### Литература

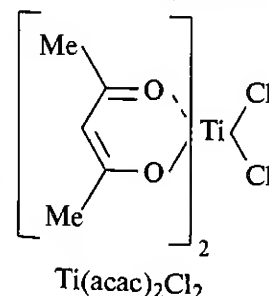
1. Young C., Schumb W. C. // J. Am. Chem. Soc. 1930. V. 52. N 11. P. 4233-4239.
2. Schumb W. C., Sundström R. F. // J. Ibid. 1933. V. 55. N 2. P. 596-604.
3. Klemm W., Krose E. // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1947. Bd. 253. S. 209.
4. Hartmann H., Schäfer H. L., Hansen K. H. // Ibid. 1956. Bd. 284. S. 153-161.
5. Ehrlich P., Kaupa G., Blankenstein K. // Ibid. 1959. Bd. 299. S. 213.
6. Groeneveld W. L. e. a. // Inorg. Synth. 1963. V. 7. P. 45.
7. Belly M., Brasseyr P. // C. R. Acad. Sci. Paris. 1935. V. 200. P. 1765.

### ДИХЛОРОБИС(АЦЕТИЛАЦЕТОНАТ)ТИТАН(IV)



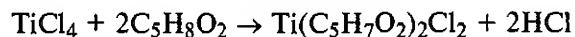
$$M = 317,024$$

Т. пл.  $230^\circ\text{C}$  (с разл.)



Оранжево-красное кристаллическое вещество, гидролизующееся на воздухе с отщеплением ацетилаcetона. Хорошо растворяется в бензоле и хлороформе, умеренно растворяется в ледяной уксусной кислоте, мало растворим в эфире и петролейном эфире.

### Получение

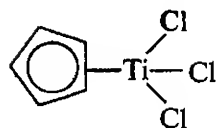


Смесь 20 г (0,105 моль)  $\text{TiCl}_4$ , 45 г (0,45 моль) ацетилаcetона и 300 мл сухого бензола кипятят с обратным холодильником в течение 3 ч. Затем отгоняют примерно 2/3 объема бензола. Образующийся оранжево-красный осадок отфильтровывают, промывают петролевым эфиром и высушивают в вакууме. Получают 30 г (90%)  $\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$ .

### Литература

1. Doron V., Schriver D. Inorg. Synth. 1963. V. 7. P. 50.
2. Doron V., Schriver D. Ibid. 1966. V. 8. P. 37.

### ТРИХЛОРО(η<sup>5</sup>-ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ)ТИТАН\*



$$M = 219,354$$

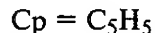
$$T. \text{пл.}^{**} = 208-211^\circ\text{C}$$

[2]

Относительно устойчивые на воздухе, но чрезвычайно легко гидролизуемые оранжево-желтые кристаллы. Наименее подвержена гидролизу кристаллическая форма  $\text{CrTiCl}_3$ . Комплекс хорошо растворяется в ТГФ, ацетоне, метилхлориде, хлороформе, умеренно растворим в бензоле, тетрагидрофуране и петролейном эфире.

### Получение

#### Способ 1 [1, 2]



В атмосфере азота в колбу загружают 12 г (0,048 моль)  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$ , 25,9 г (0,136 моль)  $\text{TiCl}_4$  и 90 мл *n*-ксилола. Полученную смесь перемешивают в течение 2,5 ч при 140 °С. Затем

\*Использовано написание формул циклопентадиенильных комплексов Ti, Zr и др., принятое в международной практике.

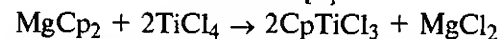
\*\*Т. пл. заметно понижается, если при кристаллизации часть комплекса гидролизуеться до  $(\text{CrTiCl}_2)_2\text{O}$ .

охлаждают до комнатной температуры. Образующиеся кристаллы быстро отделяют фильтрованием и промывают порцией *n*-гексана.

Осадок растворяют в кипящем бензоле и кипятят 15 мин с активированным углем, постоянно пропуская через колбу газообразный HCl для предотвращения образования  $(\text{CrTiCl}_2)_2\text{O}$ . Горячую смесь фильтруют, фильтрат упаривают до начала образования кристаллов, продолжая пропускать HCl. Затем раствор оставляют медленно охлаждаться до комнатной температуры в атмосфере HCl и завершают кристаллизацию охлаждением в ледяной бане. Кристаллы быстро отфильтровывают и сушат в вакууме.

Получают 12,6 г  $\text{CrTiCl}_3$ . Упаривая фильтрат, извлекают дополнительно 1,7 г  $\text{CrTiCl}_3$  (Т. пл. 195–200 °С). Общ. выход 14,3 г (68%). Комплекс можно легко перекристаллизовать из смеси  $\text{CCl}_4$ – $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , насыщенн. HCl, или из смеси этилацетат–*n*-пентан.

#### Способ 2 [3]

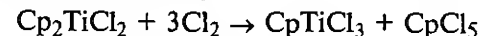


К 21,3 г (0,138 моль)  $\text{MgCr}_2$  в 600 мл ксилола добавляют раствор 52 г (0,274 моль)  $\text{TiCl}_4$  в 30 мл ксилола. Смесь кипятят в течение 3,5 ч. После охлаждения до комнатной температуры из раствора выпадают оранжевые кристаллы, которые отделяют декантацией от мутного ксилольного раствора. Последний фильтруют на вакуум-фильтре, получая прозрачный оранжевый раствор и на фильтре осадок черного цвета. Упаривая под аргон. раствор, выделяют оранжевые кристаллы  $\text{CrTiCl}_3$ .

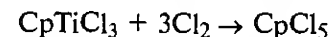
Дополнительное количество продукта можно получить при экстракции ксилолом в аппарате Сокслета оставшегося на фильтре осадка. Общ. выход  $\text{CrTiCl}_3$  составляет 47,3 г (78%). Комплекс можно перекристаллизовать из ксилола при строгом исключении доступа воздуха, света и влаги.

#### Другие способы

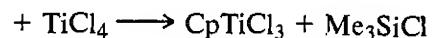
$\text{CrTiCl}_3$  получают с выходом 79% при пропускании  $\text{Cl}_2$  через раствор  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  в  $\text{CCl}_4$  [1, 2]:



При избытке  $\text{Cl}_2$  происходит количественное образование  $\text{CrCl}_5$ :



С выходом 92% можно получить  $\text{CrTiCl}_3$  из триметилсил-циклопентадиена с  $\text{TiCl}_4$  [4]:



## Литература

1. Gorsich R. D. // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. N. 17. P. 4744.
2. Gorsich R. D. // Ibid. 1960. V. 82. N. 16. P. 4211-4214.
3. Sloan C. L., Barber W. A. // Ibid. 1959. V. 81. N. 6. P. 1364-1366.
4. Cardoso A. M., Clark R. J. H., Moorhouse S. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1980. N. 7. P. 1156-1160.

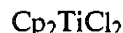
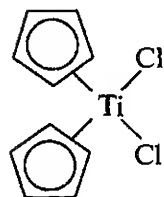
## ДИХЛОРОБИС(η<sup>5</sup>-ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ)ТИТАН



$$M = 248,995$$

$$T. \text{пл. } 289 \pm 2^\circ \text{C} [2]$$

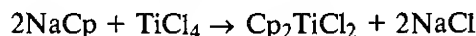
$$287-287,5^\circ \text{C} (\text{с разл.}) [3]$$



Коричнево-красное кристаллическое вещество. Растворяется в полярных органических растворителях и незначительно в воде. Возгоняется в высоком вакууме при 160–180 °С.

## Получение

### Способ 1 [1, 2]



В трехгорлой колбе вместимостью 2 л, снабженной мешалкой на цилиндрическом шлифе, обратным холодильником, патрубками для подвода и отвода инертного газа и капельной воронкой (200 мл) с выравниванием давления, в атмосфере сухого очищенного аргона готовят раствор циклопентадиенила натрия NaCr. Для этого к суспензии 23 г (1 моль) тонкодисперсного натрия в 1000 мл 1,2-диметоксиэтана или тетрагидрофурана (ТГФ) (1,2-диметоксиэтан более устойчив, чем ТГФ к деструкции тетрахлоридом титана) медленно, по каплям, прибавляют 98–123 мл (79–99 г, 1,2–1,5 моль) свежеприготовленного циклопентадиена\*. При этом получают раствор NaCr, содержащий суспендированные белые кристаллы.

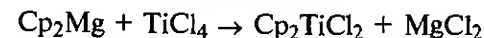
\*Мономерный циклопентадиен получают термическим разложением товарного циклопентадиена. Для этого последний (Т. кип. 170 °С) прикапывают в горячий декалин (–140 °С) и непрерывно отгоняют мономерный продукт отщепления (Т. кип. 34–41 °С), используя длинный (60 см) дефлегматор, обмотанный асбестовым шнуром, в охлаждаемый льдом приемник с CaCl<sub>2</sub>. Обычно C<sub>5</sub>H<sub>6</sub> тотчас используют в синтезах, однако его можно хранить без заметной димеризации при температуре сухого льда в течение нескольких недель.

Другую трехгорлую колбу вместимостью 2 л снабжают такими же приспособлениями и капельной воронкой большого объема (1,5 л). После заполнения колбы сухим аргоном в нее вводят 189,9 г (0,5 моль) TiCl<sub>4</sub>. В капельную воронку в атмосфере аргона помещают суспензию CrNa, которую потом постепенно при перемешивании прикапывают к раствору TiCl<sub>4</sub>. Необходим именно такой порядок прибавления реагентов, поскольку при обратном порядке может происходить восстановление продукта реакции избытком CrNa до Cr<sub>3</sub>Ti. По окончании прибавления перемешивание продолжают еще 1 ч при комнатной температуре. Растворитель отгоняют в вакууме (10 мм рт. ст.), оставшийся твердый продукт переносят в атмосфере азота в стакан экстракционного аппарата Сокслета.

Экстракцию кипящим хлороформом (500 мл) проводят до тех пор, пока стекающая жидкость не станет бесцветной. После охлаждения экстракта кристаллизация Cr<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> протекает в течение нескольких часов. Кристаллы отделяют фильтрованием и промывают пентаном или диэтиловым эфиром.

(Небольшое количество очень чистого препарата можно получить возгонкой части продукта при 160 °С/0,1 мм рт. ст.). Выход составляет 50%. При проведении реакции в ТГФ выход увеличивается до 90% [2].

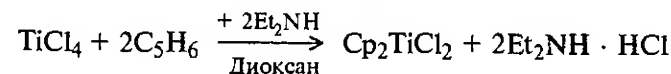
### Способ 2 [2, 3]



Дихлоробис(циклопентадиенил)титан получают также при взаимодействии TiCl<sub>4</sub> с CrMgBr [2] или Cr<sub>2</sub>Mg [3].

В токе аргона к 42,8 г (0,277 моль) бис(циклопентадиенил)-магния, растворенного в 700 мл ксилола, добавляют раствор 52,7 г (0,278 моль) TiCl<sub>4</sub> в 25 мл ксилола. Смесь кипятят при постоянном перемешивании в течение 3,5 ч. После охлаждения образуются ярко-красные кристаллы, которые отделяют от реакционной массы декантацией. Затем фильтруют смесь. Из чистого фильтрата получают основную часть продукта. Оставшийся на фильтре твердый остаток экстрагируют хлороформом в аппарате Сокслета, из экстракта выделяют дополнительное количество Cr<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>. Общий выход целевого продукта 24%.

### Способ 3 [4]



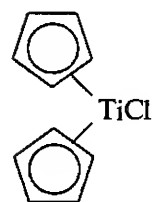
В реактор, предварительно продутый азотом, помещают 400 мл диоксана и при 50 °С прибавляют по каплям 0,6 моль

$\text{TiCl}_4$ . Затем к образовавшемуся желтому диоксанату прибавляют 0,2 моль  $\text{Et}_2\text{NH}$  и 23 моль циклопентадиена. Реакционную смесь перемешивают при 60 °С в течение 3 ч. Затем повышают температуру до 70 °С и перемешивают еще 4 ч. Охлаждают до 10 °С и фильтруют. Осадок промывают петролейным эфиром для удаления циклопентадиена и сушат на воздухе, после чего перемешивают при 20 °С в течение 15 мин с 400 мл разбавленного  $\text{HCl}$  (1:3), фильтруют и промывают ледяной водой (50 мл  $\times$  2). После высушивания получают 110 г неочищенного продукта, выход 73%. Очистку проводят экстракцией в аппарате Сокслета. Выход очищенного  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  составляет 63,5%.

#### Литература

1. King R. B., Eisch J. J. // *Organometallic Syntheses*, Ed. by R. B. King, J. J. Eisch. N. Y. — London: Academic Press. 1965. V. 1. P. 75.
2. Wilkinson G., Birmingham J. M. // *J. Am. Chem. Soc.* 1954. V. 76. N 17. P. 4281–4284.
3. Sloan C. L., Barber W. A. // *Ibid.* 1959. V. 81. N 6. P. 1364–1366.
4. Сорокин Ю. А., Додонов В. А., Коган А. С. и др. А. с. № 825534 (1981). Б. И. 1981, № 16. РЖХим. 1982, 15Н9ОП.

#### ХЛОРОБИС( $\eta^5$ -ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ)ТИТАН(III)

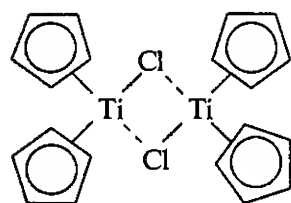


$\text{Cr}_2\text{TiCl}$



$M = 213,542$

Т. пл. 279–281 °С [8]  
285–289 °С [11]  
282–283 °С [6]



В бензоле существует в димерной форме:  
 $(\text{Cr}_2\text{TiCl})_2$

$M = 427,084$

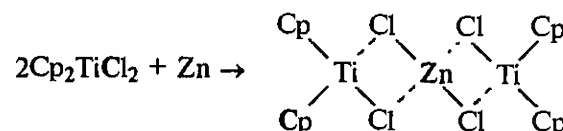
Зеленое или фиолетово-коричневое кристаллическое вещество. Цвет, вероятно, зависит от степени дисперсности кристаллов. На воздухе окисляется, цвет кристаллов становится желто-

оранжевым. Растворяется в дегазированной воде, тетрагидрофуране, бензоле. С целью дополнительной очистки комплекс сублимируют при пониженном давлении.

#### Получение

Все операции проводят в атмосфере инертного газа! Используют предварительно осушенные растворители!

##### Способ 1 [1, 2]

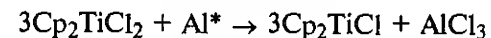


1

При взаимодействии  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  с цинковой пылью в полярных растворителях образуется цинковый комплекс 1. Последующий пиролиз [1] либо частичное разложение диэтиловым эфиром [2] данного комплекса приводит к образованию  $\text{Cr}_2\text{TiCl}$ .

В 400 мл сухого ТГФ суспендируют 4,6 г цинковой пыли и 16,6 г дихлоробис( $\eta^5$ -циклопентадиенил)титана и перемешивают в течение 4 ч. Затем смесь фильтруют и упаривают до объема 125 мл. Добавляют 250 мл диэтилового эфира и оставляют на ночь. При этом из раствора выпадают темно-зеленые кристаллы кубической формы; их отфильтровывают, промывают эфиром и сушат. Дополнительное количество  $\text{Cr}_2\text{TiCl}$  может быть выделено из фильтрата. Для этого отгоняют при пониженном давлении растворитель, а остаток экстрагируют горячим бензолом (2  $\times$  125 мл). При последующем охлаждении экстракта образуются светло-зеленые кристаллы  $(\text{Cr}_2\text{TiCl})_2\text{ZnCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ . Бензол удаляют нагреванием кристаллов до 90 °С в вакууме. Затем их растворяют в минимальном количестве ТГФ (50 мл) и добавляют такой же объем диэтилового эфира. Образующиеся при этом зеленые кубической формы кристаллы отделяют, промывают эфиром и сушат. Общий выход  $\text{Cr}_2\text{TiCl}$  составляет 50%.

##### Способ 2 [3]

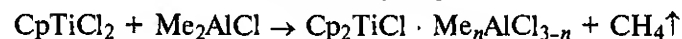


В качестве восстанавливающего агента используют активированную алюминиевую фольгу. Для этого алюминиевую фольгу нарезают на кусочки 1 см<sup>2</sup> и помещают в колбу, заполненную

аргоном. Затем добавляют горячий насыщенный раствор нитрата ртути в дегазированной воде. Через 30 мин начинается бурная реакция, поверхность алюминия становится блестящей. Жидкость удаляют под аргоном с помощью шприца, а фольгу немедленно 4–5 раз промывают сухим ТГФ. Активированную таким образом алюминиевую фольгу либо используют сразу же после получения, либо сушат и хранят под аргоном.

Раствор  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  в ТГФ перемешивают с избытком активированной алюминиевой фольги в течение 1–2 ч. Затем реакционную массу фильтруют, на фильтре остается избыток алюминия. Фильтрат упаривают досуха, остаток несколько раз промывают диэтиловым эфиром, освобождаясь таким образом от хлорида алюминия. Выход  $\text{Cr}_2\text{TiCl}$  составляет 85%.

#### Способ 3 [4, 5]

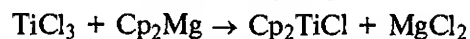


Надежным методом получения  $\text{Cr}_2\text{TiCl}$  является восстановление  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  диметилалюминийхлоридом или триэтилалюминием [4], а также диэтилалюминийхлоридом [5]. Образующийся комплекс с алкилгалогенидами алюминия разлагают диэтиловым эфиром.

Смесь 10 г (40 ммоль)  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  и 7 мл (70 ммоль)  $\text{Me}_2\text{AlCl}$  без доступа воздуха и влаги нагревают в реакционной колбе при 100 °С. Через несколько минут, наряду с выделением метана, появляется синее окрашивание. Реакционную смесь охлаждают ( $\text{CH}_3\text{OH}$ /сухой лед), вливают 10 мл бензола и затем медленно при охлаждении 50 мл абсолютного эфира. выпадающие при –80 °С зеленые кристаллы фильтруют под азотом на нутч-фильтре, промывают абсолютным эфиром, пентаном и сушат в вакууме.

Выход неочищенного продукта 85%. Для очистки продукт перекристаллизовывают в двойной трубке Шленка из смеси чистейшего ТГФ и абсолютного эфира. Получают черно-зеленые кристаллы  $\text{Cr}_2\text{TiCl}$  с выходом 68%.

#### Способ 4 [6, 7]

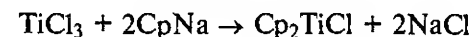


В колбу вместимостью 100 мл помещают 10 г (65 ммоль)  $\text{TiCl}_3$  и 10 г (65 ммоль)  $\text{Cr}_2\text{Mg}$ . К охлажденной смеси добавляют 25 мл ТГФ, кипятят при 80 °С в течение 1,5 ч. Затем отгоняют растворитель и из зелено-коричневого остатка сублимируют при 160–200 °С  $\text{Cr}_2\text{TiCl}$  [7] (на начальной стадии сублимации собирают

небольшое количество неидентифицированной темно-красной маслянистой фракции). Выход  $\text{Cr}_2\text{TiCl}$  11 г (79%).

$\text{Cr}_2\text{TiCl}$  может быть также получен при взаимодействии избытка  $\text{Cr}_2\text{Mg}$  с  $\text{TiCl}_4$ . Однако выход комплекса в этом случае составляет 32%.

#### Способ 5 [8–10]



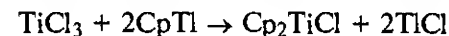
К суспензии 1 моль  $\text{TiCl}_3$  в 500 мл ТГФ медленно при перемешивании в течение 3 ч при комнатной температуре добавляют раствор 2 моль  $\text{CrNa}$  в 500 мл ТГФ. По окончании реакции отгоняют при пониженном давлении растворитель, остаток экстрагируют в токе азота кипящим бензолом. Из полученного бензольного раствора кристаллизуют  $\text{Cr}_2\text{TiCl}$ .

#### Другие способы



Для получения малых количеств  $\text{Cr}_2\text{TiCl}$  дихлоробис(циклопентадиенил)титан восстанавливают боргидридным комплексом, выход 86% [2].

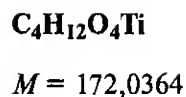
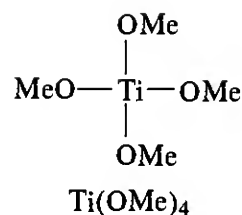
$\text{Cr}_2\text{TiCl}$  получают с количественным выходом (98%) из  $\text{TiCl}_3$  и  $\text{CrTi}$  [11]:



#### Литература

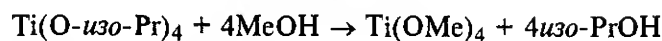
1. Birmigham J. M., Fischer A. K., Wilkinson G. // *Naturwissenschaften*, 1955. Bd. 42. S. 96; C. A. 1956. V. 50. N 10. 7105g.
2. Green M. L. H., Lucas C. R. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1972. N 8/9. P. 1000–1003.
3. Coutts R. S. P., Wailes P. C. // *J. Organomet. Chem.* 1973. V. 47. N 2. P. 375–382.
4. Claus K., Bestain H. // *J. Liebigs Ann. Chem.* 1962. Bd. 654. S. 8–19.
5. Breslow D. S., Newburg N. R. // *J. Am. Chem. Soc.* 1959. V. 81. N 1. P. 81–86.
6. Reid A. F., Wailes P. C. // *Austral. J. Chem.* 1965. V. 18. N 1. P. 9–13.
7. Reid A. F., Wailes P. C. // *Ibid.* 1966. V. 19. N 2. P. 309–312.
8. Natta G., Dall'Asta G., Mazzanti G. e. a. // *Angew. Chem.* 1959. V. 71. N 6. P. 205–210.
9. Natta G., Mazzanti G., Giannini U. Pat. Ger. 1084918 (1960); C. A. 1961. V. 55 (23), 24111b.
10. Montecatini Societa Generale per l'Industria mineralia e Cimica. Pat. Brit. 900615 (1962). C.A. 1963. V. 58. N 4. 3556h.
11. Manzer L. E. // *J. Organomet. Chem.* 1976. V. 110. N 3. P. 291–294.

# ТЕТРА(МЕТОКСИ)ТИТАН



Белые игольчатые кристаллы.

## Получение [1]



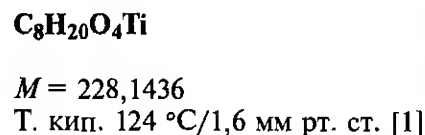
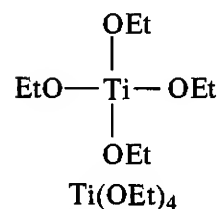
Pr = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>

79 г изопропоксида титана нагревают в течение 1,5 ч с кипящим метанолом; при этом образуется твердый продукт. Для полного завершения реакции необходимо повторить обработку. Выделенный твердый продукт (45 г) сушат при 40 °C/0,1 мм рт. ст. Полученный таким образом Ti(OMe)<sub>4</sub> сублимируют при 170 °C/0,01 мм рт. ст.

## Литература

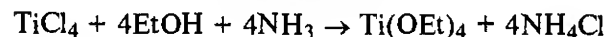
1. Bradley D. C., Hancock D. C., Wardlaw W.// J. Chem. Soc. 1952. P. 2773-2778.

# ТЕТРА(ЭТОКСИ)ТИТАН



Бесцветная вязкая жидкость.

## Получение [1]



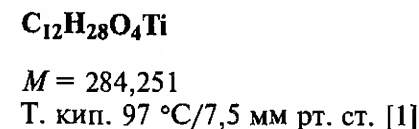
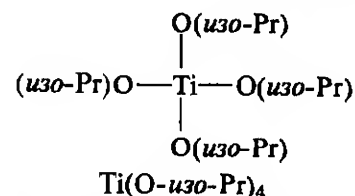
TiCl<sub>4</sub> перегоняют непосредственно перед применением, этанол предварительно сушат над соответствующим алкоксидом магния и перегоняют.

75 г TiCl<sub>4</sub> и 145 г этанола разбавляют бензолом. Через полученную реакционную массу пропускают аммиак. Затем отделяют фильтрованием NH<sub>4</sub>Cl, фильтрат упаривают. Образовавшийся Ti(OEt)<sub>4</sub> (72 г) перегоняют при 124 °C/1,6 мм рт. ст.

## Литература

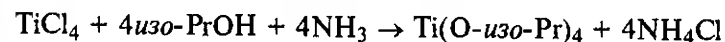
1. Bradley D. C., Hancock D. C., Wardlaw W.// J. Chem. Soc. 1952. P. 2773-2778.

# ТЕТРА(ИЗО-ПРОПОКСИ)ТИТАН



Бесцветная подвижная жидкость.

## Получение [1]



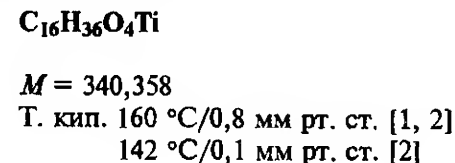
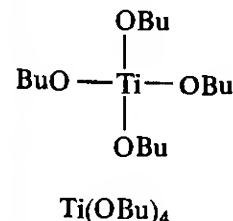
TiCl<sub>4</sub> перегоняют непосредственно перед применением. Изопропиловый спирт сушат над алкоксидом алюминия и перегоняют.

К 78 г TiCl<sub>4</sub> и 197 г изопропилового спирта добавляют бензол. Через полученную смесь пропускают аммиак. Затем отфильтровывают NH<sub>4</sub>Cl, фильтрат упаривают. Образовавшийся Ti(O-изо-Pr)<sub>4</sub> перегоняют при 97 °C/7,5 мм рт. ст., выход 93 г.

## Литература

1. Bradley D. C., Hancock D. C., Wardlaw W.// J. Chem. Soc. 1952. P. 2773-2778.

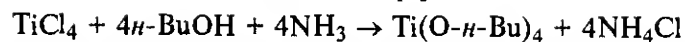
# ТЕТРА(Н-БУТОКСИ)ТИТАН





## Получение

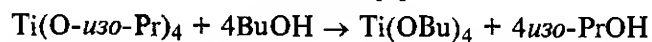
### Способ 1 [1]



$\text{TiCl}_4$  перегоняют непосредственно перед применением, бутанол предварительно сушат над соответствующим алкоксидом алюминия.

110 г тетрагидрохлорида титана и 205 г *n*-бутанола разбавляют бензолом. Через полученную смесь пропускают аммиак, затем отделяют фильтрованием  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Фильтрат упаривают, образующийся  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  (115 г) перегоняют при 160 °C/0,8 мм рт. ст.

### Способ 2 [2]



Синтез проводят в сухой аппаратуре в атмосфере инертного газа!

В стеклянной колбе, снабженной дистилляционной колонкой со спиралью Fenske и конденсатором, кипятят 5,7 г  $\text{Ti}(\text{O}-\text{изо-Pr})_4$  в 60,0 мл бензола с 7,2 г бутанола при 130–140 °C. Вначале отгоняется азеотропная смесь, затем бензол. Остатки растворителя отгоняют при пониженном давлении, а затем перегоняют образовавшийся  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  (6,3 г) при 142 °C/0,1 мм рт. ст.

Аналогичным образом получают (условия реакции и константы см. в табл. 1, 2) следующие соединения.

Таблица 1

Параметры реакций получения алкоксидов титана нормального строения

R	$\text{Ti}(\text{O}-\text{изо-Pr})_4$ , г	ROH, г	$\text{C}_6\text{H}_6$ , г	Выход, г	Т. кип., °C/мм рт. ст.
$\text{C}_3\text{H}_7$	6,7	8,0	60	6,3	138/0,5; 124/0,1
$\text{C}_5\text{H}_{11}$	6,4	9,1	60	8,4	175/0,8; 158/0,1
$\text{C}_6\text{H}_{13}$	6,1	10,3	65	9,3	193/0,8; 176/0,1
$\text{C}_7\text{H}_{15}$	3,9	9,5	50	6,1	213/0,4; 201/0,1
$\text{C}_8\text{H}_{17}$	14,3	33,7	80	25,3	228/0,5; 214/0,1

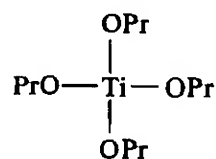
Таблица 2

Параметры реакций получения алкоксидов титана

R	$\text{Ti}(\text{OR})_4$ , г	$\text{BuOAc}^*$ , г	Время реакции, мин	Выход $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ , %	Т. кип., °C/мм рт. ст.
Et	6,2	46	45	90	160/0,8
изо-Pr	11,8	54	40	94	162/1,0

\*Ac =  $\text{COCH}_3$ .

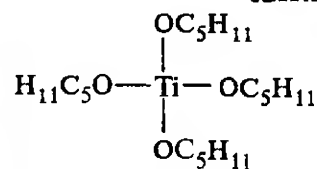
### ТЕТРА(*n*-ПРОПОКСИ)ТИТАН



$$M = 284,251$$



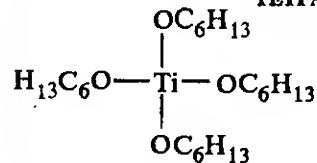
### ТЕТРА(*n*-ПЕНТОКСИ)ТИТАН



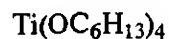
$$M = 396,4652$$



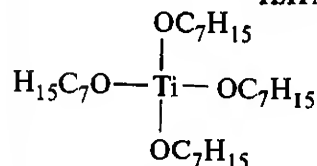
### ТЕТРА(*n*-ГЕКСОКСИ)ТИТАН



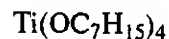
$$M = 452,5724$$



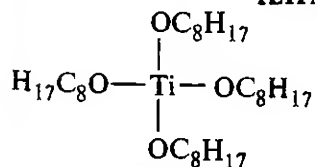
### ТЕТРА(*n*-ГЕПТОКСИ)ТИТАН



$$M = 508,6796$$



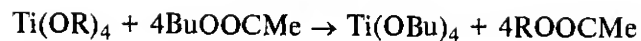
### ТЕТРА(*n*-ОКТОКСИ)ТИТАН



$$M = 516,7428$$



### Способ 3 [3]



R = Et, *изо*-Pr

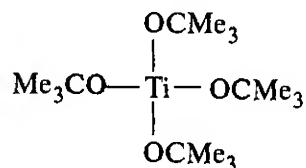
Подробное описание метода синтеза приведено для  $\text{Zr}(\text{O-}i\text{трет-Бу})_4$  (см.  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Zr}$ ). В случае бутилацетатов, вторичных и нормального строения, реакция протекает быстрее, чем в случае *трет*-бутилацетатов, как для циркония, так и для титана.

Однако скорость обменной реакции в случае алкоксидов титана больше, нежели для соответствующих алкоксидов циркония.

### Литература

1. Bradley D. C., Hancock D. C., Wardlaw W. // J. Chem. Soc. 1952. P. 2773-2778.
2. Bradley D. C., Mehrotra R. C., Swanwick J. D., Wardlaw W. // Ibid. 1953. P. 2025-2030.
3. Mehrotra R. C. // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. N 8. P. 2266-2267.

### ТЕТРА(*трет*-БУТОКСИ)ТИТАН



M = 340,358

Т. кип. 107-108 °C/10 мм рт. ст.

64,5 °C/0,4 мм рт. ст.

91 °C/4,2 мм рт. ст.

100 °C/7 мм рт. ст. [1]

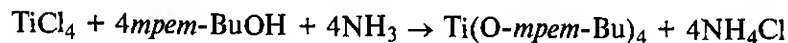
81 °C/2 мм рт. ст. [1, 2]



Бесцветная жидкость.

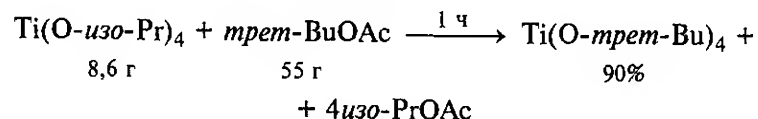
### Получение

#### Способ 1 [1]



55 г тетраоксида титана прикапывают при перемешивании к 167 г *трет*-бутанола и 55 г пиридина в 150 мл бензола. Через полученную смесь пропускают аммиак до полного завершения экзотермической реакции. Затем реакционную массу фильтруют, фильтрат упаривают. Образовавшийся  $\text{Ti}(\text{O-}i\text{трет-Бу})_4$  перегоняют при пониженном давлении. Получают бесцветную жидкость (78 г) с Т. кип. 107-108 °C/10 мм рт. ст.

### Способ 2 [2]



Подробное описание метода синтеза приведено для  $\text{Zr}(\text{O-}i\text{трет-Бу})_4$  (см.  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Zr}$ , комплексы).

### Литература

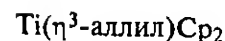
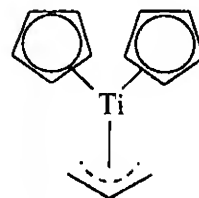
1. Bradley D. C., Mehrotra R. C., Wardlaw W. // J. Chem. Soc. 1952. P. 4204-4209.
2. Mehrotra R. C. // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. N 8. P. 2266-2267.

### БИС(η<sup>5</sup>-ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ)(η<sup>3</sup>-АЛЛИЛ)ТИТАН(III)



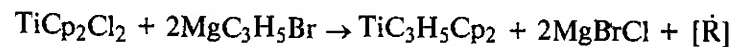
M = 219,1615

Т. пл. 111-112 °C (с разл.) [2]



Фиолетовые игольчатые кристаллы, чрезвычайно чувствительны к воздействию воздуха и света. Хранят под аргоном в запаянных ампулах в темноте при 0 °C [2]. Хорошо растворимы в большинстве органических растворителей (эфире, ТГФ, бензоле, пентане). На воздухе растворы мгновенно окисляются.

### Получение



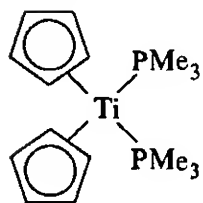
Синтез проводят в двугорлой колбе вместимостью 500 мл, снабженной капельной воронкой с противодавлением, обратным холодильником, патрубком для ввода инертного газа и магнитной мешалкой. В колбу загружают 5 г (20 ммоль)  $\text{TiCr}_2\text{Cl}_2$  и 75 мл абсолютного ТГФ. В капельную воронку вносят свежеприготовленный раствор аллилмагнийбромида (60 ммоль) в 120 мл ТГФ и прикапывают 50 мл этого раствора к суспензии  $\text{TiCr}_2\text{Cl}_2$  в ТГФ.

Реакционную массу нагревают до 60 °С, при этом цвет ее становится коричнево-зеленым, осторожно кипятят в течение 45 мин, затем охлаждают до 60 °С и добавляют по каплям оставшийся раствор аллилмагнийбромида. Полученную смесь упаривают досуха под вакуумом, реакционную колбу соединяют посредством переходной трубки с другой двугорлой колбой на 500 мл, заполненной сухим деаэрированным *n*-гексаном, и в токе аргона переливают гексан в реакционную колбу, экстрагируя таким образом из сухого остатка аллильный комплекс\*. Окрашенный в фиолетовый цвет экстракт декантируют в колбу для хранения, гексан отгоняют в реакционную колбу для дальнейшей экстракции. Эту операцию повторяют несколько раз. Затем собранный концентрированный экстракт охлаждают. При этом выпадают фиолетовые кристаллы  $\text{TiC}_3\text{H}_5\text{Cr}_2$ , выход 3,3 г (76%).

#### Литература

1. Boleslawski M. P., Eisch J. J. // *Organometallic Syntheses*, Ed. by R. B. King, J. J. Eisch. N. Y. - London: Acad. Press 1986. V. 3. P. 19-21.
2. Martin H. A., Jellinek F. // *Organomet. Chem.* 1967. V. 8. N 1. P. 115-128.

#### БИС(η<sup>5</sup>-ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ)БИС(ТРИМЕТИЛФОСФИН)ТИТАН



$$M = 330,2446$$

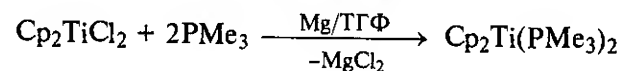
Т. пл. 105 °С (разл. в аргоне)



Неустойчивые на воздухе черные игольчатые кристаллы. Хорошо растворимы во всех углеводородных растворителях. При хранении как в твердом состоянии, так и в растворе образуется заметное количество ненасыщенного комплекса  $\text{Cr}_2\text{TiPMe}_3$ , растворы которого чрезвычайно чувствительны к воздействию воздуха: мгновенно обесцвечиваются при контакте с воздухом или влагой.

\*Экстракцию сухого остатка можно провести также в аппарате Сокслета.

#### Получение



*Триметилфосфин токсичен! Все операции проводят в вытяжном шкафу в атмосфере осушенного аргона, используя пентан и тетрагидрофуран, перегнанные над Na/K-сплавом. Непосредственно перед синтезом всю стеклянную посуду высушить при 150 °С.*

В колбу Шленка вместимостью 500 мл, снабженную магнитной мешалкой, помещают 10 г (40,2 ммоль)  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  и 4,3 г магниевых стружек. Колбу вакуумируют и заполняют аргоном, цикл повторяют дважды. Затем добавляют 250 мл ТГФ и 19 мл триметилфосфина. Раствор перемешивают при комнатной температуре в течение 20 ч, при этом наблюдается изменение окраски раствора (коричневый → зеленый → голубой → оранжево-черный). Растворитель удаляют без нагревания при пониженном давлении. Из собранного растворителя извлекают избыток  $\text{PMe}_3$  в виде  $\text{PMe}_3 \cdot \text{HCl}$  путем обработки 20%-м раствором  $\text{HCl}$ . Сухой остаток экстрагируют тремя порциями  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  (всего 500 мл). Образовавшийся раствор фильтруют через пористый фильтр № 4; пентан упаривают под вакуумом без нагрева. При этом образуются черные игольчатые кристаллы. После высушивания до постоянного веса получают 13,3 г  $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$ .

#### Литература

1. Kool L. B., Rausch M. D. // *Organometallic Syntheses*, Ed. by R. B. King, J. J. Eisch. N. Y.: Academic Press 1986. V. 3. P. 13-15.

#### ТЕТРАКИС(ДИЭТИЛАМИД)ТИТАН(IV)

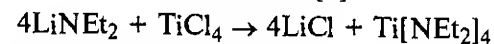


$$M = 336,4188$$

Т. кип. 112 °С/0,1 мм рт. ст.

Желто-оранжевая жидкость. Легко гидролизуеться. Растворяется в обычных органических растворителях. Со спиртами дает тетраалкоксисоединения с количественным выходом.

#### Получение [1]



*Все операции необходимо проводить в инертной атмосфере!*  
При взаимодействии в эфирном растворе при -20 °С 72 г (0,53 моль) *n*-бутилбромида с 8,2 г (1,15 моль) лития получают 300 мл раствора (1,37 н.) бутиллития. К этому раствору при пе-

ремешивании и охлаждении до  $-10^{\circ}\text{C}$  прибавляют 30 г (0,41 моль) диэтиламина, перемешивают еще в течение 30 мин и дают смеси нагреться до комнатной температуры.

При интенсивном перемешивании в течение 30 мин приливают раствор 16,2 г (0,085 моль)  $\text{TiCl}_4$  в 100 мл бензола, поддерживая температуру ниже  $10^{\circ}\text{C}$ . На начальной стадии наблюдается осаждение коричневого промежуточного продукта. После окончания прибавления  $\text{TiCl}_4$  реакционную массу кипятят до полного исчезновения промежуточного продукта (2 ч).

Образуется бледно-желтый раствор и белый осадок  $\text{LiCl}$ . Эфир отгоняют и добавляют равный (отогнанному) объем бензола. Полученный раствор фильтруют, фильтрат упаривают. После вакуумной перегонки остатка при  $112^{\circ}\text{C}/0,1$  мм рт. ст. получают 19,2 г (67%) чистого  $\text{Ti}[\text{NEt}_2]_4$ .

Аналогичным образом получают (условия реакции см. в табл. 3) следующие соединения.

#### ТЕТРАКИС(ДИМЕТИЛАМИД)ТИТАН(IV) (I)



$$M = 224,2044$$

Т. кип.  $50^{\circ}\text{C}/0,05$  мм рт. ст.

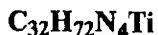
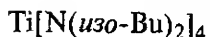
#### ТЕТРАКИС(ДИПРОПИЛАМИД)ТИТАН(IV) (II)



$$M = 448,6332$$

Т. кип.  $150^{\circ}\text{C}/0,1$  мм рт. ст.

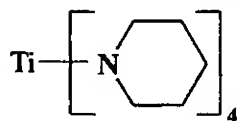
#### ТЕТРАКИС(ДИ-ИЗО-БУТИЛАМИД)ТИТАН(IV) (III)



$$M = 560,8476$$

Т. кип.  $170^{\circ}\text{C}/0,1$  мм рт. ст.

#### ТЕТРАКИС(ПИПЕРИДИЛ)ТИТАН(IV) (IV)



$$M = 384,4628$$

Т. кип.  $180^{\circ}\text{C}/0,1$  мм рт. ст.

Т. пл.  $100^{\circ}\text{C}$

#### ТЕТРАКИС(ДИМЕТИЛАМИД)ЦИРКОНИЙ(IV) (V)



$$M = 267,5244$$

Т. кип.  $80^{\circ}\text{C}/0,05$  мм рт. ст.

Т. пл.  $70^{\circ}\text{C}$

#### ТЕТРАКИС(ДИЭТИЛАМИД)ЦИРКОНИЙ(IV) (VI)



$$M = 379,7388$$

Т. кип.  $120^{\circ}\text{C}/0,1$  мм рт. ст.

Таблица 3

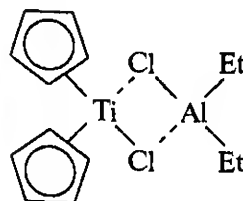
Параметры реакций получения алкиламинов титана и циркония

$M(\text{NR}_2)_4$	$\text{MCl}_4$ , г	Выход		$M(\text{NR}_2)_4$	$\text{MCl}_4$ , г	Выход	
		г	%			г	%
I	15,0	15,1	85	IV	13,5	12,2	45
II	6,7	12,0	76	V	34,0	23,1	59
III	8,5	12,1	48	VI	23,0	25,3	79

#### Литература

1. Bradley D. C., Thomas I. M. // J. Chem. Soc. 1960. N 10. P. 3857–3861.

#### ДИ(μ-ХЛОРО)ДИЭТИЛАЛЮМИНИЙ-БИС(η<sup>5</sup>-ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ)ТИТАН



$$M = 334,0995$$

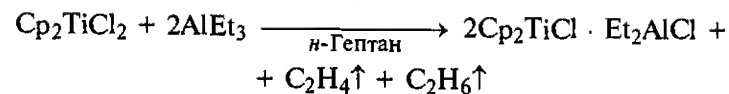
Т. пл.  $126-130^{\circ}\text{C}$  [1]

$80-90^{\circ}\text{C}$  [2]



Голубое кристаллическое неустойчивое на воздухе соединение. Хранят в атмосфере инертного газа.

### Получение



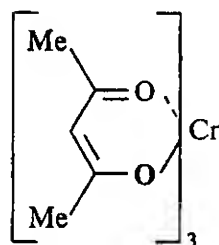
Все операции проводят при строгом исключении доступа воздуха и влаги!

Суспензию  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  (0,01 моль) в 50 мл *n*-гептана обрабатывают при 70 °С триэтилалюминием (0,025 моль). При этом выделяется газ, соединение титана растворяется, цвет раствора становится темно-голубым. Охлаждая образующийся раствор до -50 °С, получают с хорошим выходом голубые кристаллы  $\text{Cr}_2\text{TiCl} \cdot \text{Et}_2\text{AlCl}$ . Перекристаллизацию проводят из *n*-гептана.

### Литература

1. Natto G., Pino P., Mazzanti G., Giannini U. // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. N 11. P. 2975-2976.
2. Dictionary of Organometallic Compounds. London-N. Y. -Toronto: Chapman and Hall, 1984. V. 2. P. 2259 (Ti-00075).

### АЦЕТИЛАЦЕТОНАТ ХРОМА(III)

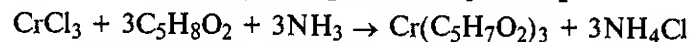
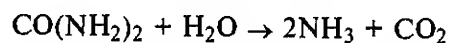


$\text{Cr}(\text{acac})_3$

Красно-фиолетовое кристаллическое вещество. Растворяется в спирте, хлороформе, бензоле; практически не растворяется в воде и петролейном эфире.

### Получение

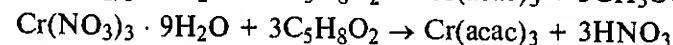
#### Способ 1 [1]



2,66 г (0,01 моль)  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 100 мл воды, затем вносят 20 г мочевины и 6 г (0,06 моль) ацетилацетона. Ре-

акционную массу закрывают стеклом и кипятят в течение ночи на паровой бане. При этом мочевины разлагается с выделением аммиака, и образуются темно-бордовые кристаллы  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ . По окончании реакции кристаллы отделяют на нутч-филт্রে и сушат на воздухе. Полученный продукт растворяют в 20 мл горячего бензола и медленно добавляют 75 мл горячего петролейного эфира. Смесь охлаждают до комнатной температуры, а затем дополнительно – смесью льда с солью. Образующиеся кристаллы отфильтровывают и сушат на воздухе. Выход ацетилацетоната хрома составляет 2,9 г (83%).

### Другие способы



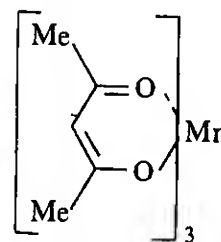
Для получения ацетилацетоната хрома в качестве исходных соединений могут быть использованы ацетат хрома [2] и спиртовой раствор нитрата хрома [3].

### Литература

1. Fernelius W. C., Blanch J. E. // Inorg. Syntheses. 1957. V. 5. P. 130-131.
2. Hein F. // J. Prakt. Chem. 1939. Bd. 169. S. 153.
3. Gach F. // Monatch. Chem. 1900. Bd. 21. S. 108.

### АЦЕТИЛАЦЕТОНАТ МАРГАНЦА(III)

#### [ТРИС(АЦЕТИЛАЦЕТОНАТО)МАРГАНЕЦ]



$\text{Mn}(\text{acac})_3$

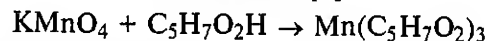
$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{MnO}_6$

$M = 352,2653$

Т. разл. ~155 °С

Коричнево-черные блестящие кристаллы. На воздухе неустойчивы, однако в запаянных ампулах могут храниться в течение нескольких месяцев. Умеренно растворимы в воде, в процессе растворения происходит частичное разложение комплекса. Свежеприготовленные кристаллы  $\text{Mn}(\text{acac})_3$  не имеют четкой температуры плавления.

### Получение [1]

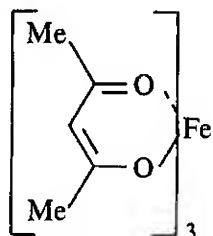


5 г (31,7 ммоль) порошкообразного  $\text{KMnO}_4$  растворяют в минимальном объеме воды, слегка нагревая на паровой бане, и фильтруют. К полученному раствору при интенсивном перемешивании добавляют 22 г (220 ммоль) перегнанного ацетилацетона. Смесь нагревают 5 мин на паровой бане, затем перемешивают 10 мин при комнатной температуре. Образовавшиеся черно-коричневые кристаллы  $\text{Mn}(\text{acac})_3$  отфильтровывают, несколько раз промывают небольшим количеством смеси ацетилацетон-вода (1:1) и сушат при пониженном давлении. В случае необходимости продукт может быть дополнительно очищен путем растворения в минимальном объеме горячего бензола с последующим осаждением горячим петролейным эфиром (Т. кип. 40–60 °С) и охлаждением до 0 °С. Выход ацетилацетоната  $\text{Mn}$  составляет 9,7 г (87%).

### Литература

1. *Bhattacharjee M. N., Chaudhuri M. K., Khathing D. T.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1982. N 3. P. 669–670.

### АЦЕТИЛАЦЕТОНАТ ЖЕЛЕЗА(III)



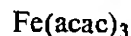
$$M = 353,1743$$

$$T. \text{пл. } 179^\circ\text{C} [1]$$

$$184^\circ\text{C} [2]$$

$$T. \text{возг. } 80^\circ\text{C}/$$

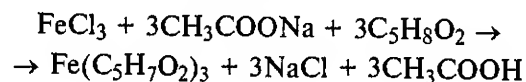
$$0,2 \text{ мм рт. ст. } [2]$$



Темно-красное кристаллическое вещество. Плохо растворяется в воде; растворяется в спирте, ацетоне, бензоле, хлороформе.

### Получение

#### Способ 1 [3]

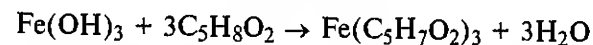


К водному раствору, содержащему 0,01 моль  $\text{FeCl}_3$ , добавляют 0,03 моль ацетата натрия и 0,06 моль (двукратный избыток)

ацетилацетона. Смесь нагревают 10–20 мин, затем медленно охлаждают до комнатной температуры, отделяют образовавшийся красный осадок (выход ~50%), промывают его водой и сушат на воздухе. Перекристаллизацию проводят из смеси бензол – петролейный эфир, 1:5 (об).

Продукт более высокой степени чистоты получают при использовании в качестве исходного соединения  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

#### Способ 2 [4]

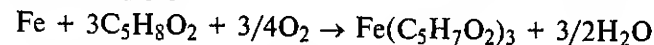


В 6 мл воды растворяют при нагревании 4 г (24,7 ммоль) безводного  $\text{FeCl}_3$ . Затем при постоянном перемешивании медленно добавляют избыток раствора аммиака (плотность 0,88). Смесь нагревают на паровой бане в течение 15–20 мин. Выпавший в осадок гидроксид железа(III) отделяют фильтрованием и промывают водой до отрицательной пробы на хлор.

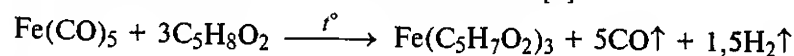
Влажный  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и 12 г (120 ммоль) ацетилацетона помещают в небольшую коническую колбу, горло которой закрывают ватой. Реакционную массу нагревают на паровой бане в течение 35 мин. При последующем охлаждении выпадают большие красные кристаллы  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ . Их сушат на фильтровальной бумаге и перекристаллизуют из этанола. Выход  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  составляет 7,8 г (90%, Т. пл. 175 °С).

### Другие способы

При взаимодействии металлического железа и ацетилацетона в присутствии  $\text{O}_2$  [5]:



Кипячением  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  с ацетилацетоном [6]:

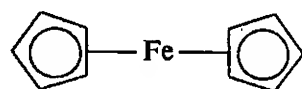


### Литература

1. *Berg E. W., Truemper J. T.* // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. N 4. P. 487–490.
2. Handbook of Chemistry and Physics. 54<sup>th</sup> edition. Cleveland: CRC press. 1973–1974. B-97.
3. a) *Johnson A., Everett G. W.* // J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. N 5. P. 1419–1425.  
b) *Hantzsch A., Desch C. H.* // J. Liebigs Ann. Chem. 1902. Bd. 323. S. 1.
4. *Chaudhuri M. K., Ghosh S. K.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983. N 4. P. 839–840.
5. *Charles R. G., Barnartt S.* // J. Phys. Chem. 1958. V. 62. N 3. P. 315–318.
6. *Dunne T. C., Cotton F. A.* // Inorg. Chem. 1963. V. 2. P. 263.

# БИС(η<sup>5</sup>-ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ)ЖЕЛЕЗО

[ФЕРРОЦЕН]



FeCp<sub>2</sub>

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>Fe

*M* = 186,036

Т. кип. 249 °С [8]

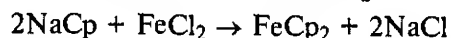
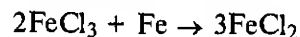
Т. пл. 173–174 °С [1]

Т. возг. 100 °С [8]

Устойчивые на воздухе кристаллы от темно-желтого до оранжевого цвета. Термически устойчивы при температуре свыше 500 °С. Растворяются в большинстве органических растворителей, не растворяются в воде. При действии сильных окислителей типа HNO<sub>3</sub>, FeCp<sub>2</sub> окисляется до ферроцений-катиона FeCp<sub>2</sub><sup>+</sup>.

## Получение

Способ 1 [1, 2]



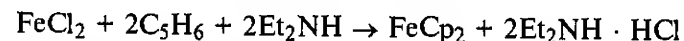
В трехгорлую круглодонную колбу вместимостью 250 мл, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, помещают 100 мл ТГФ. При перемешивании добавляют порциями 27,1 г (0,166 моль) безводного FeCl<sub>3</sub>, а затем 4,7 г (0,084 моль) железного порошка. Смесь кипятят при перемешивании в атмосфере азота в течение 4,5 ч. В результате образуется FeCl<sub>2</sub> в виде суспензии серо-коричневого цвета.

Одновременно собирают вторую установку, состоящую из трехгорлой колбы вместимостью 500 мл с механической мешалкой, обратного холодильника с хлоркальциевой трубкой и капельной воронки с противодавлением, через которую постоянно подается слабый ток азота. В колбу помещают 200 мл сухого ксилола и 11,5 г (0,5 моль) натрия. Смесь нагревают до кипения и при интенсивном перемешивании расплавленного натрия получают тонко диспергированный порошок. После чего нагрев прекращают, смесь охлаждают в токе азота до комнатной температуры, продолжая перемешивание. Затем мешалку останавливают и после того, как натриевая дробь осядет на дно, осторожно сифонируют ксилол и добавляют 200 мл ТГФ.

К содержимому колбы, охлажденному с помощью бани со льдом, прикапывают при перемешивании в течение 1 ч 42 мл (0,5 моль) свежеперегнанного цикlopentadiена. Перемешивание продолжают еще 2–3 ч, постоянно охлаждая колбу. Затем к

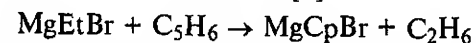
полученному раствору NaCp добавляют суспензию FeCl<sub>2</sub>\* (оба реагента предварительно охлаждают). Реакционную массу перемешивают 1,25 ч при температуре, близкой к температуре кипения смеси. Затем растворитель отгоняют, осадок несколько раз экстрагируют в аппарате Сокслета кипящим петролевым эфиром (Т. кип. 40–60 °С). При упаривании экстракта получают ферроцен, дополнительную очистку которого проводят путем перекристаллизации из пентана или циклогексана, а также гексана, бензола и метанола. Выход FeCp<sub>2</sub> 31–34 г (67–73%).

Способ 2 [1, 2, 3]



По описанной выше методике (см. способ 1) получают суспензию 0,25 моль FeCl<sub>2</sub> в 100 мл ТГФ. Растворитель досуха отгоняют в вакууме водоструйного насоса. Затем к образовавшемуся остатку при интенсивном перемешивании и охлаждении льдом добавляют смесь 42 мл (0,5 моль) цикlopentadiена и 100 мл (~1 моль) диэтиламина. После 6–8 ч перемешивания при комнатной температуре избыток амина удаляют при пониженном давлении, остаток многократно экстрагируют кипящим петролевым эфиром в аппарате Сокслета. Экстракт фильтруют в горячем виде, растворитель упаривают. Полученный таким образом ферроцен либо перекристаллизовывают из пентана или циклогексана, либо возгоняют в вакууме при 80–100 °С. Выход FeCp<sub>2</sub> 34–39 г (73–84%).

Способ 3 [4]



Предварительно получают раствор цикlopentadiенилмагнийбромида в бензоле (18 г этилбромида, 4 г магния и 11 г цикlopentadiена). Затем к нему добавляют эквивалентное количество (9,05 г) FeCl<sub>3</sub>\*\*, растворенного в сухом эфире. Реакционную массу выдерживают в течение ночи при комнатной температуре, после чего кипятят в течение 1 ч, охлаждают и разлагают холодным (лед) раствором хлорида аммония. В результате упаривания осушенного органического слоя получают 3,5 г оранжевого твердого остатка, который перекристаллизовывают из метанола.

\*Можно использовать непосредственно FeCl<sub>2</sub>, однако при этом снижается выход ферроцена.

\*\*FeCl<sub>3</sub> восстанавливается реагентом Гриньяра до FeCl<sub>2</sub>.

## Другие способы

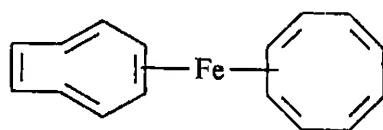
Ферроцен может быть получен прямой термической реакцией циклопентадиена (конверсия ~50%) с порошком железа [5], при взаимодействии циклопентадиена с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в присутствии  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [6], а также при реакции  $\text{NaCr}$  с  $\text{FeCl}_2$  в жидком аммиаке [7].

## Литература

1. Wilkinson G. // Organic Syntheses. / Ed. by Norton Rabjohn. New York, John Wiley and Sons, London. V. 4. P. 473-478.
2. Wilkinson G., Cotton F. A., Birmingham J. M. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1956. V. 2. N 2. P. 95-113.
3. Birmingham J. M., Seyferth G., Wilkinson G. // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. N 16. P. 4179.
4. Kealy T. J., Pauson P. L. // Nature. 1951. V. 168. N 4285. P. 1039-1040.
5. Miller S. A., Tebboth J. A., Tremain J. F. // J. Chem. Soc. 1952. P. 632-635.
6. Hogan J. P., Gardner L. E. Pat. US 2 898360 (1959); C. A. 1960. 54(1), 569b.
7. Weinmayer V. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. N 11. P. 3012-3014.
8. Dictionary of Organometallic Compounds. London - N. Y. - Toronto: Chapman and Hall, 1984. V. 1. P. 709-710 (Fe-00583)

## БИС(1,3,5,7-ЦИКЛООКТАТЕТРАЕН)ЖЕЛЕЗО

[( $\eta^6$ -1,3,5,7-ЦИКЛООКТАТЕТРАЕН)-  
( $\eta^4$ -1,3,5,7-ЦИКЛООКТАТЕТРАЕН)ЖЕЛЕЗО]



$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Fe}$

$M = 264,1494$

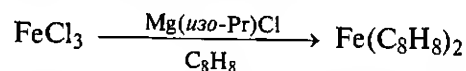
$T. \text{ разл. } 98-99^\circ\text{C}$

(в азоте) [2]

Неустойчивые на воздухе черные игольчатые кристаллы. Относительно устойчивы при комнатной температуре в диэтиловом эфире и углеводородах; в хлорсодержащих растворителях разлагаются. Перекристаллизовывают из *n*-пентана и *n*-гептана.

## Получение

Все операции проводят в атмосфере инертного газа! Используют предварительно возогнанный  $\text{FeCl}_3$ .



В круглодонной колбе, снабженной механической мешалкой и капельной воронкой, готовят раствор 1,5 г  $\text{FeCl}_3$  в 50 мл диэтилового эфира, к нему добавляют 6,5 мл циклооктатетраена. Полученную смесь охлаждают до  $-45^\circ\text{C}$  и при перемешивании в

течение 20-30 мин прикапывают из воронки 14 мл 2,8 *M* раствора  $\text{Mg(изо-Pr)Cl}$  в диэтиловом эфире. Реакционную массу перемешивают 8 ч при  $-30^\circ\text{C}$ , затем охлаждают до  $-78^\circ\text{C}$  и фильтруют. Эфир отгоняют при  $-30^\circ\text{C}/0,1$  мм рт. ст. Твердый остаток сушат и экстрагируют холодным ( $0$ – $-30^\circ\text{C}$ ) сухим пентаном (80-100 мл). Образующийся темно-коричневый раствор охлаждают до  $-78^\circ\text{C}$ , при этом образуются черные кристаллы  $\text{Fe}(\text{C}_8\text{H}_8)_2$ . После перекристаллизации из *n*-пентана (можно использовать также *n*-гептан или смесь толуола с *n*-гептаном) получают 0,5 г блестящих черных игольчатых кристаллов.

## Литература

1. Carbonaro A., Greco A., Dall'Asta G. // J. Organomet. Chem. 1969. V. 20. N 1. P. 177-186.
2. Carbonaro A., Greco A., Dall'Asta G. // Tetrahedron Lett. 1967. N 22. P. 2037-2040.

## ХЛОРИД КОБАЛЬТА

$\text{CoCl}_2$

$\text{Cl}_2\text{Co}$

$M = 129,84$

$T. \text{ кип. } 1050^\circ\text{C}$  [4]

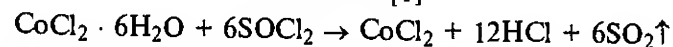
$T. \text{ пл. } 740^\circ\text{C}$  [4]

$\rho = 3,356 \text{ г/см}^3$  [4]

В тонких слоях бесцветные, а в более толстых ( $> 1$  мм) бледно-голубые листочки. При длительном нагревании на воздухе при  $400^\circ\text{C}$  разлагаются. В атмосфере  $\text{HCl}$  при  $500^\circ\text{C}$  возгоняются с образованием рыхлых блестящих чешуек. Чрезвычайно гигроскопичны, с водой образуют гидрат  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Растворяются в метаноле, этаноле, ацетоне, пиридине и диэтиловом эфире.

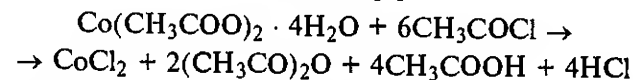
## Получение

### Способ 1 [1]



В небольшую колбу со шлифом помещают тонкоизмельченный  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , приливают  $\text{SOCl}_2$  и кипятят с обратным холодильником в течение нескольких часов. По окончании реакции избыток  $\text{SOCl}_2$  отгоняют на водяной бане, а затем в вакууме.

### Способ 2 [2]

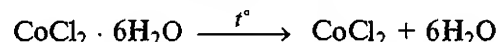


4 г тонкоизмельченного  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  помещают в трубку из пирекса ( $18 \times 200$  мм); закрывают ее резиновой проб-



кой, в которую вставлены капельная воронка и трубка с впаянным пористым фильтром. При постоянном перемешивании (магнитная мешалка) приливают 15 мл бензола и медленно добавляют  $\text{CH}_3\text{COCl}$ , взятый с избытком 10%. Реакционную смесь перемешивают в течение 30 мин, затем дают осадку  $\text{CoCl}_2$  отстояться и отсасывают маточный раствор через трубку с фильтром. Для завершения реакции остаток обрабатывают бензолом и  $\text{CH}_3\text{COCl}$ , отсасывают жидкость и промывают  $\text{CoCl}_2$  3–4 раза абсолютным бензолом. Продукт сушат в течение 2 ч при  $150^\circ\text{C}$  в атмосфере азота.

#### Способ 3 [3]



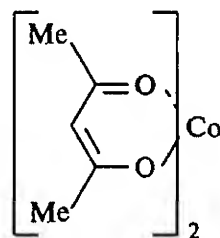
В фарфоровую трубку, установленную в наклонно поставленной трубчатой печи, помещают  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и нагревают его в токе сухого хлороводорода при температуре не выше  $250^\circ\text{C}$ . (При нагревании на воздухе до  $140^\circ\text{C}$   $\text{CoCl}_2$  переходит в основную соль.) Выделяющаяся вода, растворяющая часть  $\text{CoCl}_2$ , стекает в приемник. Перед извлечением препарата из трубки, последнюю необходимо прогреть по всей длине для удаления следов влаги. Хлорид кобальта рекомендуется хранить в вакуумированном сосуде.

#### Литература

1. Hecht H. // Z. Anorg. Chem. 1947. Bd. 254. S. 51.
2. Watt G. W., Gentile P. S., Helvenston E. P. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 2752.
3. Рябчиков Д. И., Шульман В. М. // ЖПХ. 1934. Т. 7. № 7. С. 1162.
4. Грушко Я. М. Вредные неорганические соединения в промышленных выбросах в атмосферу. Спр. Л.: Химия, 1987. С. 68.

#### АЦЕТИЛАЦЕТОНАТ КОБАЛЬТА(II)

[БИС(АЦЕТИЛАЦЕТОНАТО)КОБАЛЬТ(II)]  
[БИС(2,4-ПЕНТАДИОНАТО)КОБАЛЬТ(II)]



$\text{Co}(\text{acac})_2$

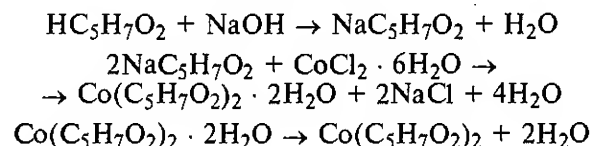


$M = 257,1514$   
Т. пл.  $172^\circ\text{C}$

Темно-красный кристаллический продукт, обладающий высокой гигроскопичностью. Хорошо растворяется в бензоле, тетрагидрофуране, хлороформе. Благодаря высокой летучести может быть очищен путем возгонки в вакууме.

#### Получение

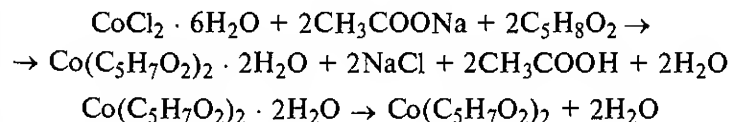
##### Способ 1 [1]



К раствору 16 г (0,4 моль)  $\text{NaOH}$  в 150 мл воды при перемешивании медленно добавляют 40 г (0,4 моль) ацетилацетона, поддерживая температуру не выше  $40^\circ\text{C}$ . Перемешивание продолжают до полного растворения белых твердых образований. Полученный желтый раствор прикапывают в течение 10 мин при интенсивном перемешивании к раствору 47,6 г (0,2 моль)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 250 мл воды. В результате образуется оранжевый осадок. Его отфильтровывают на большой воронке Бюхнера и промывают водой до обесцвечивания промывных вод (~500 мл). Серый продукт растворяют в горячей смеси 95%-го этанола (390 мл) и хлороформа (260 мл).

Образующийся красный раствор медленно доводят до комнатной температуры, а затем дополнительно охлаждают с помощью бани со льдом. Оранжевые игольчатые кристаллы отфильтровывают на нутч-фильтре, промывают 95%-м холодным этанолом, сушат на воздухе и хранят в темной посуде. Выход  $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  составляет 40 г (68%). Дигидрат помещают в сушильный аппарат. В качестве осушителя используют оксид бария. В течение 14 ч при  $57^\circ\text{C}/30$  мм рт. ст. (или за 6 часов при  $67^\circ\text{C}$ ) происходит полная дегидратация бис(ацетилацетонато)кобальта. При повышении температуры до  $100^\circ\text{C}$  наблюдается частичное разложение продукта.

##### Способ 2 [2]



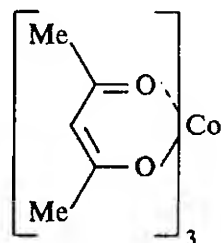
К раствору 0,25 моль  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 250 мл воды добавляют при перемешивании 50 г (0,5 моль) ацетилацетона, растворен-

ного в 100 мл метанола. В полученную смесь вводят раствор 0,5 моль ацетата натрия в 150 мл воды. Реакционную массу непрерывное время нагревают на плитке, затем охлаждают до комнатной температуры и помещают на несколько часов в холодильник. Образующийся при этом осадок отделяют на воронке Бюхнера, промывают водой и сушат в вакуум-эксикаторе. Дегидратацию полученного  $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  осуществляют термически (см. способ 1).

#### Литература

1. *Ellern J. B., Ragsdale R. O.* // *Inorg. Synth.* 1968. V. 11. P. 82–89.
2. a) *Charles R. G., Pawlikowski M. A.* // *J. Phys. Chem.* 1958. V. 62. № 4. P. 440–444. b) *Cotton F. A., Holm R. H.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1960. V. 82. № 12. P. 2979–2983.

#### АЦЕТИЛАЦЕТОНАТ КОБАЛЬТА(III) [ТРИС(АЦЕТИЛАЦЕТОНАТО)КОБАЛЬТ]



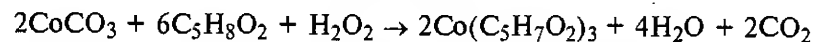
$\text{Co}(\text{acac})_3$

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{CoO}_6$

$M = 356,2605$   
Т. пл. 213 °С [1]

Темно-зеленое кристаллическое вещество. Растворяется в большинстве органических растворителей; не растворяется в воде.

#### Получение [1]



Смесь 5 г (0,042 моль)  $\text{CoCO}_3$  и 40 мл (0,4 моль) ацетилацетона нагревают до 90–100 °С в колбе Эрленмейера вместимостью 125 мл. Затем при интенсивном перемешивании (предпочтительно на магнитной мешалке) в течение 45 мин добавляют по каплям 60 мл 10%-го  $\text{H}_2\text{O}_2$ . На начальной стадии реакции следует соблюдать меры предосторожности, так как при увеличении скорости прикапывания  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит сильный разогрев и выделение газа.

По окончании прибавления выпадает зеленый осадок, а раствор окрашивается в интенсивно-зеленый цвет.

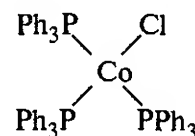
Смесь охлаждают льдом с солью и фильтруют. Осадок сушат при 110 °С. С целью получения продукта достаточной степени

чистоты кристаллы растворяют в 50 мл кипящего бензола, к полученному раствору добавляют 300 мл гептана или петролейного эфира и смесь охлаждают с помощью бани со льдом. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и сушат на воздухе. Выход ацетилацетоната кобальта(III) составляет 10–12 г (67–80%).

#### Литература

1. *Bryant B. E., Fernelius W. C.* // *Inorg. Synth.* 1957. V. 5. P. 188–189.

#### ХЛОТРИС(ТРИФЕНИЛФОСФИН)КОБАЛЬТ



$\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{ClCoP}_3$

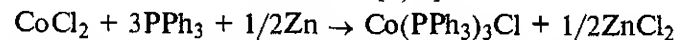
$M = 881,2574$   
Т. пл. 177 °С (с разл.)

$\text{Co}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$

Зеленые кристаллы. Умеренно устойчивы на воздухе, в растворах разлагаются. Растворяются в бензоле и метиленхлориде.

#### Получение

##### Способ 1 [1, 2]

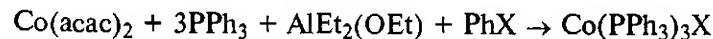


Все операции проводятся в атмосфере инертного газа!

1,29 г (1 ммоль) хлорида кобальта и 0,93 г (3,5 ммоль) трифенилфосфина растворяют в смеси 15 мл ТГФ и 1 мл этанола. Затем при комнатной температуре добавляют при перемешивании 0,36 г (5,5 ммоль) цинковой пыли. Реакция завершается в течение 1 ч. Образующуюся зеленую суспензию фильтруют, фильтрат упаривают почти досуха, добавляют 25 мл этанола, осадок промывают тремя порциями этанола по 6 мл и сушат. Выход  $\text{Co}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$  составляет 22%.

Аналогичным образом получают бром- и нодотрис(трифенилфосфин)кобальт с выходами 42 и 60% соответственно.

##### Способ 2 [3]



$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

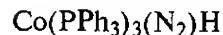
К раствору 39 ммоль  $\text{Co}(\text{acac})_2$  и 156 ммоль  $\text{PPh}_3$  в 200 мл эфира в атмосфере азота при 0 °С добавляют 16 мл  $\text{AlEt}_2(\text{OEt})$ , а

затем – расчетное количество соответствующего галогенбензола. Через несколько минут образуется зеленый осадок  $\text{Co}(\text{PPh}_3)_3\text{X}$ . Его отделяют и сушат при пониженном давлении.

#### Литература

1. Kanai H., Ishii K. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1981. V. 54. № 4. P. 1015–1018.
2. Aresta M., Rossi M., Sacco A. // Inorg. Chim. Acta. 1969. V. 3. P. 227; C. A. 1969. V. 71, 56147m.
3. Kawakami K., Mizoroki T., Ozaki A. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1978. V. 51. № 1. P. 21–24.

#### ГИДРИДО(ДИАЗОТ)ТРИС(ТРИФЕНИЛФОСФИН)КОБАЛЬТ

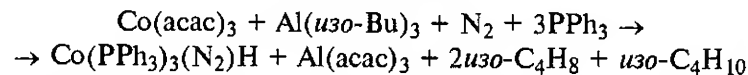


$$M = 874,8257$$

Т. пл. 80 °С (с разл.)

Неустойчивые на воздухе кристаллы оранжевого цвета. В течение некоторого времени могут храниться в атмосфере азота. Хорошо растворяются в тетрагидрофуране, бензоле, толуоле, эфире; не растворяются в воде.

#### Получение [1]

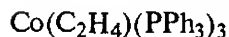


26,5 г (105 ммоль) трифенилфосфина и 10 г (30 ммоль)  $\text{Co}(\text{acac})_3$  суспендируют в 300 мл диэтилового эфира. Затем к охлажденной до –50 °С суспензии в атмосфере азота добавляют (осторожно!) 30 мл (120 ммоль) триизобутилалюминия. Продолжая перемешивание, через реакционную смесь пропускают ток азота и медленно доводят температуру до 20 °С. В течение последующих 3 ч реакцию проводят при комнатной температуре. В результате из темно-красного раствора выпадают оранжевые кристаллы. Кристаллы отфильтровывают, промывают несколько раз эфиром или гексаном, сушат в вакууме. Для очистки продукт перекристаллизовывают из абсолютного толуола. Выход 16,9 г (69%).

#### Литература

1. Yamamoto A., Kitazume S., Pu L. S., Ikeda S. // J. Am. Chem. Soc. 1971. V. 93. № 2. P. 371–380.

#### ТРИС(ТРИФЕНИЛФОСФИН)ЭТИЛЕНКОБАЛЬТ



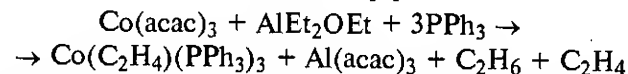
$$M = 873,858$$

Т. пл. 81–83 °С

Неустойчивое на воздухе кристаллическое вещество оранжево-коричневого цвета. В ароматических растворителях и тетрагидрофуране разлагается при комнатной температуре с выделением этилена.

#### Получение

##### Способ 1 [1]



К охлажденной до –10 °С суспензии 6,0 г (16,8 ммоль) ацетилацетоната кобальта(III) и 22,0 г (84,0 ммоль) трифенилфосфина в эфире добавляют в атмосфере аргона 10,1 мл (67,2 ммоль)  $\text{AlEt}_2\text{OEt}$ . Затем реакционную смесь перемешивают при 0–5 °С в течение 11 ч. При этом наблюдается выделение этана и этилена и образование коричневых кристаллов. Комплекс охлаждают до –15 °С, отделяют от раствора, промывают гексаном и сушат в вакууме. Выход  $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_3$  составляет 10,6 г (72%). Перекристаллизацию полученного комплекса проводят из холодного толуола.

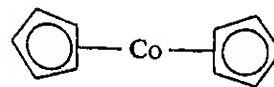
##### Способ 2 [2]

В случае замены  $\text{AlEt}_2\text{OEt}$  на  $\text{Et}_3\text{Al}$  необходимо проводить реакцию при более низкой температуре. Так, 1,8 г (5,06 ммоль) ацетилацетоната кобальта(III) и 3,9 г (15,2 ммоль) трифенилфосфина суспендируют в 50 мл диэтилового эфира. Полученную суспензию охлаждают до –30 °С и в атмосфере аргона добавляют 2,1 мл (15,1 ммоль) триэтилалюминия. Реакционная смесь мгновенно темнеет. Перемешивание продолжают при –30 °С в течение 5 ч, после чего отфильтровывают образовавшиеся оранжевые кристаллы, несколько раз промывают их эфиром или гексаном и сушат при пониженном давлении. Выход трис(трифенилфосфин)этилена кобальта 80%.

#### Литература

1. Yamamoto A., Kitazume S., Pu L. S., Ikeda S. // J. Am. Chem. Soc. 1971. V. 93. № 2. P. 371–380.
2. Kudo Y., Pu L. S., Yamamoto A., Ikeda S. // J. Organomet. Chem. 1975. V. 84. № 3. P. 369–378.

#### БИС(η<sup>5</sup>-ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ)КОБАЛЬТ (КОБАЛЬТОЦЕН)



$$M = 189,1222$$

Т. пл. 171–173 °С [4]

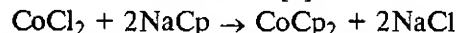
Т. субли. 40 °С/

0,1 мм рт. ст. [4]

Кристаллическое соединение от пурпурного до черного цвета. Очень неустойчиво на воздухе. Легко окисляется с образованием катиона  $[\text{Co}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+$ . Растворяется в деоксигенированных органических растворителях, давая растворы пурпурного цвета.

### Получение

#### Способ 1 [1]

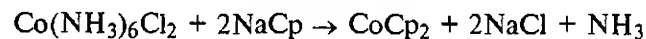


Все операции проводят в атмосфере инертного газа!

Безводный  $\text{CoCl}_2$  получают при кипячении товарного  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{SOCl}_2$  в течение 15 ч и последующей сушке в высоком вакууме при  $150^\circ\text{C}$  (~5 ч).

В литровую двугорлую колбу, снабженную обратным холодильником, помещают раствор 44 г (0,5 моль)  $\text{NaCr}$  в 300 мл ТГФ, добавляют порциями при перемешивании 32,5 г (0,25 моль)  $\text{CoCl}_2$  и нагревают 2 ч с обратным холодильником. Затем при комнатной температуре отгоняют растворитель, остаток подвергают высоковакуумной возгонке при  $150\text{--}200^\circ\text{C}/10^{-4}$  мм рт. ст. Выход  $\text{CoCr}_2$  составляет 76–85%.

#### Способ 2 [2]



476 г (~2 моль)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  растворяют при кипячении в 750 мл воды; полученный раствор фильтруют и при температуре  $60^\circ\text{C}$  в течение 6 ч насыщают его осушенным аммиаком (400 г). При этом первоначально образующийся фиолетовый осадок  $\text{Co}(\text{OH})_2$  медленно растворяется. Затем реакционную массу выдерживают 8 ч при комнатной температуре; для более полного осаждения кристаллического продукта дополнительно охлаждают на бане со льдом (2 ч). Осадок отделяют на нутч-филтре, дважды промывают небольшим количеством воды, а затем последовательно этанолом и эфиром и сушат в вакууме водоструйного насоса. В результате получают 360–400 г (78–86%) устойчивого на воздухе  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ .

К раствору  $\text{NaCr}$ , полученному из 12 г  $\text{Na}$  и свежеперегнанного циклопентадиена в 400 мл ТГФ, после полного растворения  $\text{Na}$  добавляют 75 г  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$  при  $30^\circ\text{C}$ . Температура реакционной смеси медленно повышается, при  $35\text{--}40^\circ\text{C}$  начинается газовыделение, раствор меняет окраску. При дальнейшем повышении температуры аммиак улетает, реакционную смесь выдерживают еще 2 ч при  $65^\circ\text{C}$ . Затем отгоняют в вакууме растворитель, остаток перегоняют под аргоном в аппарат для сублимации, где возгоняют продукт при температуре от 60 до

$200^\circ\text{C}$ , получая черно-фиолетовые неустойчивые на воздухе кристаллы  $\text{CoCr}_2$  с выходом от 42 до 47 г (86–96%).

#### Способ 3 [3]

Кобальтоцен может быть также получен при взаимодействии безводного  $\text{CoCl}_2$  с циклопентадиеном в присутствии избытка диэтиламина. Выход 28%.

### Литература

1. Wilkinson G., Cotton F. A., Birmingham J. M. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1956. V. 2. № 2. P. 95–113.
2. Cordes J. F. // Chem. Ber. 1962. Bd. 95. N 12. S. 3084–3085.
3. Watanabe H., Motoyama I., Hata K. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1965. V. 38. № 5. P. 853–854.
4. Wilkinson G., Pauson P. L., Cotton F. A. // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. № 7. P. 1970–1974.

### АЦЕТИЛАЦЕТОНАТ НИКЕЛЯ(II)

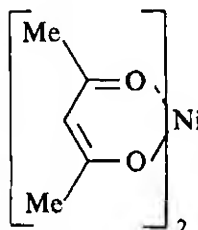
[БИС(АЦЕТИЛАЦЕТОНАТО)НИКЕЛЬ(II)]



$$M = 256,9182$$

Т. кип.  $220\text{--}235^\circ\text{C}/11$  мм рт. ст. [1]

Т. пл.  $228^\circ\text{C}$  (с разл.) [1]

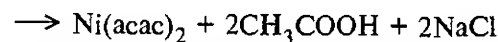


$\text{Ni}(\text{acac})_2$

Голубовато-зеленый кристаллический продукт. Растворяется в воде, хлороформе, спирте, бензоле; не растворяется в эфире и легроине.

### Получение

#### Способ 1 [2]



К раствору 59,4 г (0,25 моль)  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 250 мл воды при перемешивании добавляют раствор 50 г ацетилацетона (0,5 моль) в 100 мл метанола, к образующейся смеси – раствор 0,5 моль ацетата натрия в 150 мл воды. Смесь нагревают до закипания, затем охлаждают до комнатной температуры и поме-

шают в холодильник на несколько часов. Образовавшийся зеленый осадок фильтруют на воронке Бюхнера, промывают водой и сушат 2–4 ч при 1 мм рт. ст. и 60 °С.

Для приготовления безводного светло-зеленого ацетилацетоната никеля полученный продукт два раза перекристаллизовывают из метанола, после чего сушат 4–6 ч при 100 °С (1 мм рт. ст.). Выход до 60%. Для дополнительной очистки продукт может быть возогнан в вакууме при 200–210 °С.

#### Способ 2 [3]

**Синтез  $\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .** Необходимо предварительно приготовить  $\text{NiO}(\text{OH})$ . Для этого водный раствор  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  обрабатывают избытком гидроксида натрия, при этом  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  выпадает в осадок, его отделяют фильтрованием и несколько раз отмывают водой от хлорида. Затем  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  окисляют до  $\text{NiO}(\text{OH})$  путем обработки щелочной суспензии  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  бромом. Полученный таким образом черный  $\text{NiO}(\text{OH})$  отделяют центрифугированием, отмывают от щелочи водой и сушат под вакуумом над  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Ацетилацетон (11 г, 110,0 ммоль) добавляют при постоянном перемешивании к суспензии  $\text{NiO}(\text{OH})$  (2,0 г, 21,8 ммоль) в воде (6 мл). Реакция экзотермична. Смесь перемешивают до тех пор, пока черный  $\text{NiO}(\text{OH})$  полностью не превратится в голубовато-зеленый продукт (15 мл). Смесь фильтруют, продукт промывают ацетоном до появления зелено-голубого фильтрата. Соединение, оставшееся на фильтре, затем перекристаллизовывают из кипящего ацетона путем прибавления петролейного эфира (Т. кип. 40–60 °С) и последующего охлаждения до 0 °С. В результате образуется голубовато-зеленое блестящее пластинчатое вещество  $\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Выход составляет 5,3 г (82,3%).

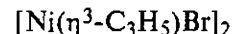
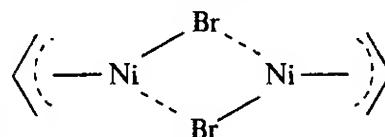
#### Другие способы

$\text{Ni}(\text{acac})_2$  можно также синтезировать электрохимическим путем из металлического никеля и ацетилацетона в водном изопропанол [4] или постепенной обработкой  $\text{NiCO}_3$  ацетилацетоном [5].

#### Литература

1. Beilstein Handbuch der Organischen Chemie. 4 Aufl. 1918. Berlin: Springer Verlag. Bd. 1. S. 783.
2. Charles R. G., Pawlikowski M. A. // J. Phys. Chem. 1958. V. 62. № 4. P. 440–444.
3. Bhattacharjee M. N., Chandhuri M. K., Ghosh S. K. e. a. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983. № 12. P. 2561–2562.
4. Lehmkuhl H., Eisenbach W. // J. Liebigs Ann. Chem. 1975. № 4. S. 672–691.
5. Schloeder H., Schlichting O., Wimmer K. Пат. ФРГ 1 044801 (1959); РЖХим. 1960. Т. 18, 74381 П.

#### БИС[( $\eta^3$ -АЛЛИЛ)НИКЕЛЬБРОМИД] [ДИ( $\mu$ -БРОМО)-БИС( $\eta^3$ -АЛЛИЛНИКЕЛЬ)]



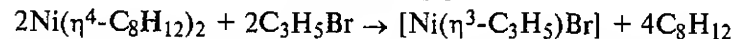
$$M = 359,353$$

Т. разл. 93–95 °С  
(в аргоне)

Темно-красные крупные кристаллы. Чувствительны к воздействию воздуха. При 20 °С устойчивы в течение нескольких часов. Хранят при температуре от –30 до –20 °С.

#### Получение

##### Способ 1 [1]

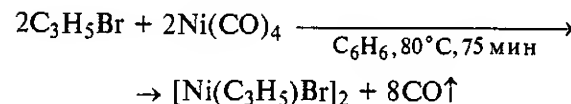


Аллилбромид непосредственно перед применением перегоняют под аргоном (Т. кип. 70 °С/760 мм рт. ст.). Растворители предварительно высушивают, затем перегоняют в атмосфере аргона над К/Na-сплавом.

В аппаратуре, используемой для получения  $\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2$ , суспендируют 2,1 г бис(циклооктадиен)никеля в 100 мл эфира. В атмосфере аргона при интенсивном перемешивании добавляют 1 г аллилбромида в эфире, поддерживая температуру –10 °С. Желтые кристаллы  $\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2$  постепенно растворяются, раствор становится темно-красным. После отгонки эфира выделяют 1,2 г (90%)  $[\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}]_2$ .

В руководстве [1с] рекомендуется для полного завершения реакции продолжить перемешивание после добавления аллилбромида в течение 0,5 ч при 0 °С, затем отфильтровать раствор через стеклянный пористый фильтр № 3 с охлаждающей рубашкой для отделения металлического никеля, фильтрат охладить до –80 °С и оставить кристаллизоваться на несколько часов.

##### Способ 2 [1a, 2a]



Синтез проводят в двугорлой колбе вместимостью 250 мл, снабженной обратным холодильником и ртутным предохранительным клапаном (затвором). В отвакуумированную и заполненную аргоном колбу помещают 8,3 г свежеперегнанного ал-

лилбромид, 15 мл  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  и 150 мл насыщенного аргоном абсолютного бензола. Смесь нагревают до 70–80 °С в течение 15 мин, при этом первоначально желтый цвет раствора становится красным и наблюдается бурное выделение монооксида углерода. Затем температуру поднимают и реакционную массу выдерживают при сильном кипении бензола в течение 1 ч (пока не прекратится выделение CO). Образовавшийся темный красно-коричневый раствор охлаждают и фильтруют под аргоном. Фильтрат упаривают в вакууме при 30 °С, красно-коричневый твердый остаток дважды промывают под аргоном абсолютным пентаном и сушат при пониженном давлении. После осторожной сублимации при 80–90 °С получают 1,4 г темно-красных кристаллов  $[\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}]_2$ .

#### Способ 3 [2b, 2c]

##### Получение других бисаллилгалогенидов никеля

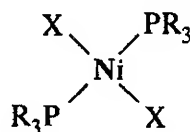
Аналогичным образом при взаимодействии 8,4 г (50 ммоль) аллилодида и 10 мл (76 ммоль)  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  в 100 мл бензола получают 1,1 г (9,7%) красных кристаллов  $[\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{I}]_2(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{I}_2\text{Ni}_2)$  [2b].

Очень нестабильный бис $[(\eta^3\text{-аллил})\text{никельхлорид}]$  ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{Ni}_2$ ) образуется при кипячении аллилхлорида и  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  в бензоле при 70 °С. Однако в эфирном растворе при 0 °С его можно хранить довольно продолжительный период времени [2c].

#### Литература

1. a) Wilke G., Bogdanovic B., Hardt P. e. a. // *Angew. Chem.* 1966. Bd. 78. № 3. S. 157–172.  
b) Pat. Neth. 6 409178 (1965); С. А. 1965, 63(5), 5276d. -  
c) Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Мир. 1986. Т. 6. С. 2011.
2. a) Fischer E. O., Bürger G. // *Z. Naturforsch.* 1961. Bd. 16b. S. 77–78; С. А. 1961, 55 (21), 20923g.  
b) Fischer E. O., Bürger G. // *Chem. Ber.* 1961. Bd. 94. № 9. S. 2409–2412.  
c) Heck R. F. // *J. Am. Chem. Soc.* 1963. V. 85. № 13. P. 2013–2014.

ДИХЛОРОБИС(ТРИЭТИЛФОСФИН)НИКЕЛЬ(II)  
ДИБРОМОБИС(ТРИЭТИЛФОСФИН)НИКЕЛЬ(II)  
ДИХЛОРОБИС(ТРИБУТИЛФОСФИН)НИКЕЛЬ(II)  
ДИБРОМОБИС(ТРИБУТИЛФОСФИН)НИКЕЛЬ(II)



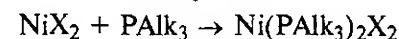
R = Et, Bu  
X = Cl, Br

Таблица 4  
Константы алкилфосфиновых комплексов никеля

Комплекс	Брутто-формула	Молекулярная масса	$T_{\text{пл}}$
$\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_2$	$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{NiP}_2$	365,923	112–113 °С
$\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2\text{Br}_2$	$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{NiP}_2$	454,825	106–107 °С
$\text{Ni}(\text{PBu}_3)_2\text{Cl}_2$	$\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{NiP}_2$	534,2446	48–49 °С
$\text{Ni}(\text{PBu}_3)_2\text{Br}_2$	$\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{Br}_2\text{NiP}_2$	623,1466	51–53 °С

Кристаллы, окрашенные в различные оттенки красного цвета. Растворимы в эфире и бензоле, причем растворимость уменьшается с увеличением алкильного радикала.

#### Получение



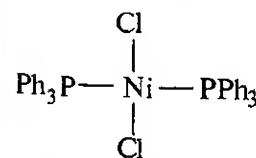
Alk = Et, Bu

К охлажденному льдом раствору  $\text{NiCl}_2$  или  $\text{NiBr}_2$  (можно использовать гидраты солей) в абсолютном этаноле добавляют эквимольное (или с небольшим избытком) количество соответствующего фосфина. При этом выпадают красные кристаллы; отфильтровывают, промывают небольшим количеством охлажденного спирта и сушат в вакуум-эксикаторе над  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Выход 70–80%. При необходимости алкилфосфиновые комплексы никеля могут быть очищены перекристаллизацией из пентана или растворением в горячем бензоле с последующим осаждением *n*-пентаном.

#### Литература

1. Jensen K. A., Neilsen P. H., Pedersen C. T. // *Acta Chem. Scand.* 1963. V. 17. № 4. P. 1115–1125.

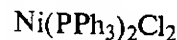
#### ДИХЛОРОБИС(ТРИФЕНИЛФОСФИН)НИКЕЛЬ(II)



$M = 654,187$

$T_{\text{пл.}} 205\text{--}206\text{ °С [1]}$

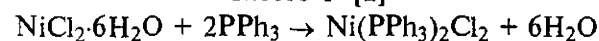
$247\text{--}250\text{ °С (с разл.) [2]}$



Темно-синие кристаллы.

#### Получение

##### Способ 1 [2]



Раствор 2,38 г (0,01 моль)  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 2 мл воды разбавляют 50 мл ледяной уксусной кислоты и добавляют заранее

приготовленный раствор 5,25 г (0,02 моль) трифенилфосфина в 25 мл уксусной кислоты. Из первоначально мелкокристаллического оливкового осадка при стоянии в маточном растворе в течение 24 ч образуются крупные темно-синие кристаллы. Осадок отфильтровывают, промывают ледяной уксусной кислотой и сушат в вакууме последовательно над  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{KOH}$ . Выход 84%.

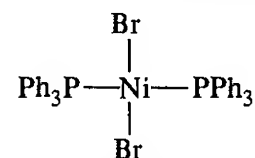
#### Способ 2 [3]

Комплекс никеля можно получить взаимодействием расплавленного трифенилфосфина с  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

#### Литература

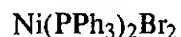
1. Dictionary of Organometallic Compounds. London - N. Y. - Toronto: Chapman and Hall, 1984. V. 2. P. 1370 (Ni-00302).
2. Venanzi L. M. // J. Chem. Soc. 1958. № 2. P. 719-724.
3. Tayim H. A., Bouldoukian A., Awad F. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. V. 32. № 12. P. 3799-3803.

#### ДИБРОМОБИС(ТРИФЕНИЛФОСФИН)НИКЕЛЬ(II)



$$M = 743,089$$

T. пл. 222-225 °C (с разл.)



Темно-зеленые кристаллы.

#### Получение

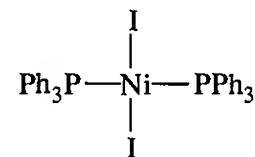


10,49 г (0,04 моль) трифенилфосфина в кипящем бутаноле (100 мл) добавляют к раствору 5,45 г (0,02 моля)  $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в кипящем бутаноле (100 мл). После охлаждения отфильтровывают кристаллы  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2$ . Выход 72%.

#### Литература

1. Venanzi L. M. // J. Chem. Soc. 1958. № 2. P. 719-724.

#### ДИИДОБИС(ТРИФЕНИЛФОСФИН)НИКЕЛЬ(II)



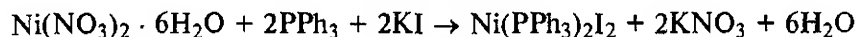
$$M = 837,09$$

T. пл. 218-220 °C (с разл.)



Коричневые кристаллы.

#### Получение

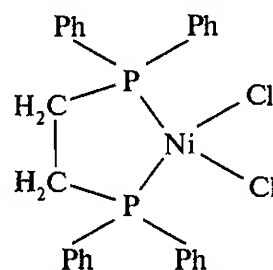


Раствор 2,91 г (0,01 моль)  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 150 мл бутанола кипятят 2 ч с 5 г (0,03 моль) тонко измельченного иодида калия. После охлаждения смесь фильтруют, затем вновь нагревают до кипения и добавляют 5,25 г (0,02 моль) трифенилфосфина в кипящем бутаноле (50 мл). При медленном охлаждении выпадают кристаллы  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{I}_2$ . Выход 64%.

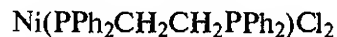
#### Литература

1. Venanzi L. M. // J. Chem. Soc. 1958. № 2. P. 719-724.

#### ДИХЛОРО[1,2-БИС(ДИФЕНИЛФОСФИНО)ЭТАН]НИКЕЛЬ(II)

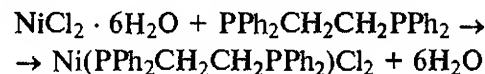


$$M = 528,0296$$



Оранжевые игольчатые кристаллы или блестящие желто-коричневые пластинки [1].

#### Получение [2]



Раствор 4 г бис(дифенилфосфино)этана в 400 мл теплого этанола добавляют к 2,4 г  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 20 мл этанола. Выпадает осадок в виде тусклых оранжевых иголочек. Его отфильтровывают, маточный раствор упаривают в вакууме (20 мм рт. ст.) до одной трети объема; при этом выделяется дополнительное количество продукта в виде блестящих желто-коричневых пластинчатых кристаллов. Объединенные осадки промывают небольшим количеством эфира и сушат в вакууме.

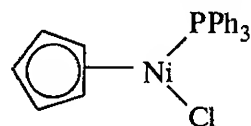
Комплекс очень неустойчив. Чтобы выделить в чистом виде, необходимо работать в инертной атмосфере.

#### Литература

1. Dictionary of Organometallic Compounds. London - N. Y. - Toronto: Chapman and Hall, 1984. V. 2. P. 1362 (Ni-00246).
2. Booth G., Chatt J. // J. Chem. Soc. 1965. № 5. P. 3238-3241.



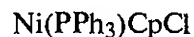
# ХЛОРО(η<sup>5</sup>-ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ)(ТРИФЕНИЛФОСФИН)НИКЕЛЬ



$$M = 421,538$$

Т. пл. 138–139 °С (с разл.) [1]

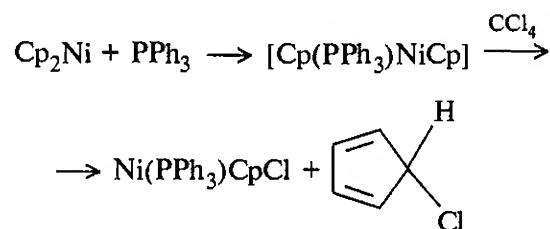
166–168 °С (с разл. в N<sub>2</sub>) [2]



Темно-красные кристаллы.

## Получение

Способ 1 [1]



Все операции проводят в токе сухого чистого аргона!

К раствору 1 г (5,28 ммоль) никелопена в 30 мл абсолютного CCl<sub>4</sub> добавляют по каплям при перемешивании раствор 1,39 г (5,28 ммоль) трифенилфосфина в 35 мл абсолютного CCl<sub>4</sub>. Через 15–20 мин реакционная масса приобретает ярко-малиновую окраску. Растворитель упаривают в вакууме до объема 10 мл; комплекс осаждают *n*-гексаном. После кристаллизации из смеси гексан – бензол выход Ni(PPh<sub>3</sub>)CrCl составляет 1,95 г (98%).

Способ 2 [3]

Обрабатывают 25,9 частей NiCl<sub>2</sub> 105 частями трифенилфосфина в 1600 частях бутанола и смесь кипятят 4 ч. Затем охлаждают до 25 °С, фильтруют и промывают бензолом и гексаном. К 26,5 частям образовавшегося Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> добавляют 350 частей ТГФ и 26,5 частей Ni(CO)<sub>2</sub>; смесь кипятят 6 ч в атмосфере азота, ТГФ отгоняют, добавляют бензол и фильтруют. К горячему фильтрату, упаренному до 40 мл, добавляют избыток гексана для осаждения ярко-красного осадка Ni(PPh<sub>3</sub>)CrCl, осадок промывают гексаном, растворитель отгоняют. Выход 88%.

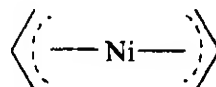
## Литература

1. Устынюк Ю. А., Воеводская Т. И., Жарикова Н. А., Устынюк Н. А. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 181. № 2. С. 372–375.

2. Dictionary of Organometallic Compounds. London – N.-Y. – Toronto: Chapman and Hall. 1984. V. 2. P. 1358 Ni-00216.

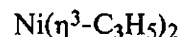
3. Schroll G. E. Pat. US 3 054815 (1962); C. A. 1963. V. 58. № 2. 1494c.

# БИС(η<sup>3</sup>-АЛЛИЛ)НИКЕЛЬ



$$M = 140,835$$

Т. пл. 1 °С



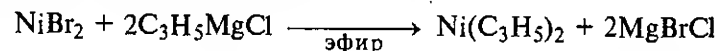
Самовозгорающееся на воздухе соединение. При пониженных температурах существует в виде желтых игольчатых кристаллов. При 20 °С желто-оранжевая жидкость, постепенно разлагающаяся с образованием полимерных продуктов. Чистое вещество из-за термической неустойчивости должно храниться при –20 °С.

Растворяется в гептане, бензоле, толуоле, эфире, этаноле. Растворы более термически стабильны (эфирный раствор можно хранить в течение 2–3 дней в атмосфере азота) [2].

## Получение

Способ 1 [1]

Аппарат для получения бис(η<sup>3</sup>-аллил)никеля состоит из двух однолитровых колб, соединенных специальным переходом со шлифами. Реакционная колба трехгорлая, снабжена магнитной мешалкой, термометром для низкой температуры и капельной воронкой. Все операции проводят в атмосфере инертного газа, тщательно очищенного от H<sub>2</sub>O и O<sub>2</sub>.



К суспензии 17,8 г (81 ммоль) безводного NiBr<sub>2</sub> в 300–350 мл абсолютного эфира, охлажденной до –20 °С, при перемешивании по каплям прибавляют расчетное количество эфирного раствора MgC<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Cl (молярное соотношение Ni:Mg = 1:2). Реакция начинается сразу, раствор окрашивается в желто-оранжевый цвет.

При перемешивании реакционной смеси медленно повышают температуру до 0 °С, а вторую колбу охлаждают до –80 °С, соединяют с вакуум-насосом и осторожно отгоняют эфир в охлажденную колбу. Собранный эфир слегка окрашен в желтый цвет. После отгонки эфира бис(η<sup>3</sup>-аллил)никель в течение нескольких часов перегоняют при 30–40 °С/1 мм рт. ст. Полу-



ченный желтый эфирный раствор  $\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$  концентрируют с помощью низкотемпературной колонки Вигре, отгоняя эфир при  $0\text{--}5^\circ\text{C}/200\text{ мм рт. ст.}$  Оставшиеся несколько миллилитров эфирного раствора охлаждают до  $-80^\circ\text{C}$ , при этом бисаллилникель кристаллизуется в виде желтых игл.

Остаток растворителя удаляют в высоком вакууме при  $-80^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Твердый остаток возгоняют в высоком вакууме и получают 5,4 г (47%) желто-оранжевого бисаллилникеля, который можно перекристаллизовывать из сухого пентана при  $-80^\circ\text{C}$ .

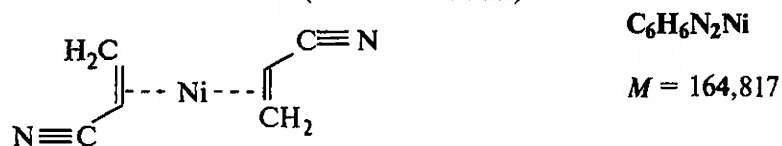
#### Другие способы

Бисаллилникель можно получить из бис[( $\eta^3$ -аллил)никель-галогенида] по реакции диспропорционирования, например, в  $\text{NH}_3$  или  $\text{H}_2\text{O}$  с выходом 40–45% [3], а также при взаимодействии  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  и аллиллития при  $-80^\circ\text{C}$  с выходом 75% [4].

#### Литература

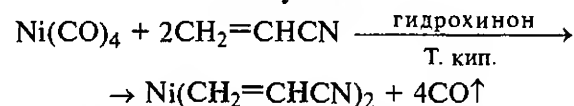
1. Wilke G., Bogdanovic B. // *Angew. Chem.* 1961. Bd. 73. № 22. S. 756.
2. Bogdanovic B. Dissertation. Technische Hochschule Aachen. 1962. (Методы элементоорганической химии. Со, II./Под общей ред. А. Н. Несмеянова, К. А. Кочеткова. М.: Наука. 1978. С. 180).
3. Чухаджян Г. А., Саркисян Э. Л., Давтян Л. М., Ростомян И. М. // *Ж. орг. химии.* 1972. Т. 8. № 3. С. 476–480.
4. Birkenstock U., Bönnerman H., Bogdanovic B. e. a. // *Advan. Chem. Ser.* 1967. V.: 70. P. 250.
5. Wilke G. Pat. Ger. 1 90939 (1962–65). [Pat. Belg. 631172]. С. А. 1964. V. 61. № 1. С. 690.

#### БИС(АКРИЛОНИТРИЛ)НИКЕЛЬ



Катализатор изомеризации и необычного [2 + 2]-циклоприсоединения. Красные кристаллы, умеренно растворимы в органических растворителях. Самовоспламеняются на воздухе. Необходимо получать и хранить в атмосфере инертного газа. При нагревании в запаянной трубке выше  $100^\circ\text{C}$  разлагаются на никель и акрилонитрил.

#### Получение



2,6 г тетракарбонила никеля кипятят в 25 мл свежеперегнанного акрилонитрила (стабилизируют гидрохиноном). Собирают

выделяющийся при этом СО. После 4 ч кипячения выделяется 1290 мл (57,5 ммоль) СО, что указывает на практически полное завершение реакции. Образующиеся красные кристаллы отфильтровывают под аргоном, промывают метанолом и эфиром, сушат в атмосфере инертного газа. Выход >95%.

#### Литература

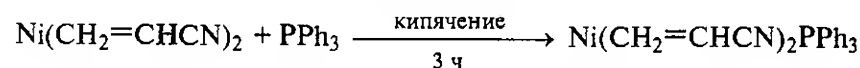
1. Schrauzer G. N. // *J. Am. Chem. Soc.* 1959. V. 81. № 20. P. 5310–5312.

#### ТРИФЕНИЛФОСФИНБИС(АКРИЛОНИТРИЛ)НИКЕЛЬ



Желтые пирофорные кристаллы. При нагревании в запаянной трубке до  $185^\circ\text{C}$  начинают разлагаться на акрилонитрил, трифенилфосфин и никель.

#### Получение



В токе азота свежеприготовленный бис(акрилонитрил)никель (2,5 г) суспендируют в растворе 4 г  $\text{PPh}_3$  и 40 мл эфира. Кипятят 3 ч. Красный цвет исходного соединения постепенно переходит в желтый. Кристаллы отфильтровывают, промывают эфиром, сушат в атмосфере инертного газа.

#### Литература

1. Schrauzer G. N. // *J. Am. Chem. Soc.* 1959. V. 81. № 20. P. 5310–5312.

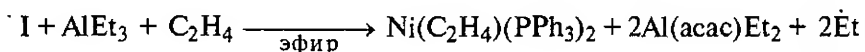
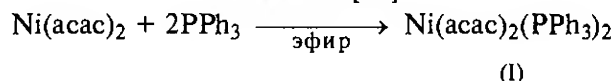
#### БИС(ТРИФЕНИЛФОСФИН)ЭТИЛЕННИКЕЛЬ



Желтые кристаллы, чувствительны к воздействию воздуха.

## Получение

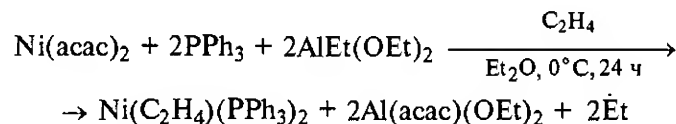
### Способ 1 [16]



Впервые этиленовые комплексы никеля были получены Вилке [1a] при действии этоксида диэтилалюминия на ацетилацетонат никеля в присутствии фосфиновых лигандов.  $\text{Et}_2\text{AlOEt}$  может быть заменен на  $\text{AlEt}_3$  [1b]. *Ацетилацетонат никеля предварительно сушат в течение 24 ч при 110 °C/0,1 мм рт. ст.; растворители перегоняют над Na и насыщают азотом (аргоном). Все операции проводят в атмосфере инертного газа.*

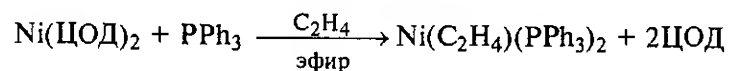
1 г (3,9 ммоль) ацетилацетоната никеля и 2 г (7,6 ммоль) трифенилфосфина растворяют в 10 мл эфира. Полученный зеленый раствор при 0 °C насыщают этиленом, затем при перемешивании в течение 30 мин прибавляют 7 мл 10%-го раствора триэтилалюминия в гексане. Раствор становится коричневым, затем желтым и через 1 ч начинают выпадать желтые кристаллы. Перемешивание продолжают при 0 °C в течение 24 ч, после чего кристаллы отфильтровывают, трижды промывают эфиром, насыщенным этиленом, и сушат в токе этилена. Выход  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$  2,02 г (85%).

### Способ 2 [1c]



Диэтоксидиэтилалюминий, приготовленный добавлением 5,7 г (12,4 ммоль) этанола к 7,1 г (6,2 ммоль)  $\text{AlEt}_3$  при 0 °C, добавляют по каплям при перемешивании к смеси 5,0 г (18,2 ммоль) безводного  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  и 10,24 г (39 ммоль) трифенилфосфина в 100 мл эфира, насыщенного этиленом при 0 °C. Этилен пропускают через реакционную смесь в течение всего времени добавления восстановителя. Через 24 ч (0 °C) желтый кристаллический осадок отфильтровывают в инертной атмосфере, промывают эфиром (0 °C, 30 мл × 2) и гексаном (30 мл), сушат в вакууме, получая 9,5 г (92%) целевого комплекса.

## Способ 3 [2]

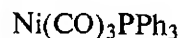


В диэтиловом эфире суспендируют 0,174 г (0,63 ммоль) бис(циклооктадиен)никеля и 0,332 г (1,26 ммоль) трифенилфосфина; образуется темно-красный раствор  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2^*$ . При последующем барботировании этилена через этот раствор цвет меняется на желтый. Затем реакционную массу охлаждают до 0 °C, выпадают желтые кристаллы  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$ . Продукт отфильтровывают под аргоном, сушат в вакууме и хранят в атмосфере аргона.

## Литература

1. a) Wilke G., Herrmann G. // *Angew. Chem.* 1962. Bd. 74. № 17. S. 693–694.  
b) Greaves E. O., Lock C. J. L., Maitlis P. M. // *Canadian J. Chem.* 1968. V. 46. № 24. P. 3879–3891.  
c) Ashley-Smith J., Green M., Stone F. G. A. // *J. Chem. Soc. (A)*. 1969. V. 19. P. 3019–3023.
2. Schamk K. D., Ibers J. A. // *Inorg. Chem.* 1980. V. 19. № 8. P. 2441–2448.

## (ТРИФЕНИЛФОСФИН)ТРИКАРБОНИЛНИКЕЛЬ



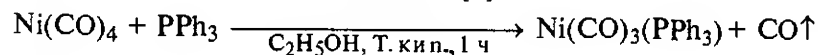
$$M = 405,011$$

$$T. \text{пл. } 126^\circ\text{C} [1]$$

Кристаллы бледно-кремового цвета. Катализатор гидросилирования циклопентадиена и циклотримеризации ацетилена.

## Получение

### Способ 1 [1]



6,5 г (0,025 моль) трифенилфосфина в 65 мл абсолютного этанола доводят до кипения и медленно добавляют раствор 3,25 мл (0,025 моль)  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  в 35 мл спирта. В ходе реакции выделяется CO. Кипячение продолжают в течение 1 ч, при этом из раствора выпадают кристаллы  $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$ . Смесь охлаждают, комплекс выделяют фильтрованием с выходом более 80%.

\*Промежуточный продукт нульвалентного комплекса Ni.

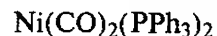
### Способ 2 [2]

При использовании в качестве растворителя абсолютного эфира синтез проводят при комнатной температуре в течение 2–3 ч.

### Литература

1. Meriwether L. S., Fiene M. L. // J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. № 16. P. 4200.
2. Delbeke F. T., Van Der Kelen G. P., Eeckhout Z. // J. Organomet. Chem. 1974. V. 64. № 2. P. 265–270.

### БИС(ТРИФЕНИЛФОСФИН)ДИКАРБОНИЛНИКЕЛЬ



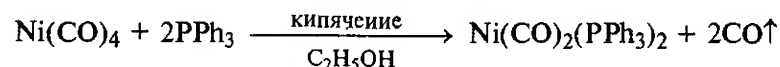
$$M = 639,219$$

Т. пл. 210–215 °С (с разл.) [1]

Кристаллическое вещество светло-кремового цвета. При перекристаллизации разлагается [1]. Катализатор карбонилирования, олигомеризации и полимеризации алкенов, циклоолигомеризации бутадиена, циклотримеризации ацетилена и гидроформилирования алкенов.

### Получение

#### Способ 1 [1]



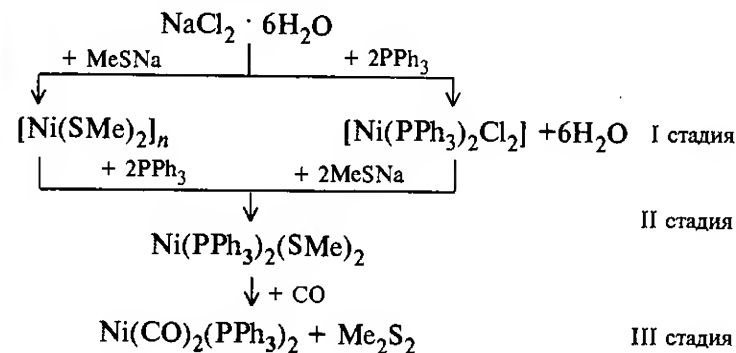
К кипящему на паровой бане раствору трифенилфосфина (13,1 г) в эфире (30 мл) постепенно добавляют  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  (4,2 г, 3,2 мл). При этом выделяется СО. После добавления половины расчетного количества  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  наблюдается образование кристаллов  $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ . Закончив прикапывать  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , смесь кипятят еще 30 мин, охлаждают и фильтруют. Выход 13,9 г.

#### Способ 2 [2]

Комплекс  $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  образуется при пропускании в течение 3 ч монооксида углерода через суспензию  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  в этаноле в присутствии  $\text{MeSNa}$  при 35 °С. Аналогичным образом получают  $\text{L}_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ , где  $\text{L} = \text{MePPh}_2$ ,  $0,5 \text{ Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ,  $0,5 \text{ Ph}_2\text{PCH}=\text{CHPPh}_2$ .

### Способ 3 [2]

Бис(трифенилфосфин)дикарбонилникель выделен также при взаимодействии  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с трифенилфосфином и СО в этаноле в присутствии  $\text{MeSNa}$  при 35 °С в течение 6–7 ч.

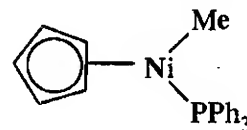


Согласно предложенной схеме на I стадии образуется  $\text{NiL}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{L} = \text{PPh}_3$ ) или  $[\text{Ni}(\text{SMe})_2]_n$ , которые затем реагируют соответственно с  $\text{MeSNa}$  или свободным лигандом, образуя  $\text{NiL}_2(\text{SMe})_2$ . Карбонилирование последнего с помощью СО приводит к образованию  $\text{Ni}(\text{CO})_2\text{L}_2$  и  $\text{Me}_2\text{S}_2$ .

### Литература

1. Rose J. D., Statham F. S. // J. Chem. Soc. 1950. P. 69–70.
2. Tanaka K., Kawata Y., Tanaka T. // Chem. Lett. 1974. N. 7. P. 831–832; C. A. 1974. V. 81. № 12. 72007c; РЖХим. 1974. Т. 23, В161.

### МЕТИЛ(η<sup>5</sup>-ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ)(ТРИФЕНИЛФОСФИН)НИКЕЛЬ



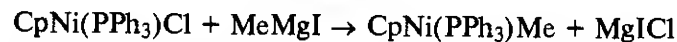
$$M = 401,109$$

Т. пл. 126–129 °С (с разл.)

### $\text{CpNi}(\text{PPh}_3)\text{Me}$

Зеленые кристаллы. Устойчивы на воздухе, особенно в твердом состоянии. Растворяются в большинстве органических растворителей.

### Получение [1]



К охлажденному водой со льдом реактиву Гриньяра, полученному из 1 г магния и 5,8 г метилиодида в 70 мл эфира, до-

бавляют 4,22 г (10 ммоль)  $\text{CrNi}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$  в 100 мл бензола. При этом реакционная смесь окрашивается в темно-зеленый цвет. После перемешивания в течение 2 ч добавляют насыщенный раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , органический слой отделяют, сушат над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Растворитель удаляют при пониженном давлении, остаток растворяют в бензоле и хроматографируют на колонке с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , используя в качестве элюента смесь бензол-гексан (1:1). Собирают темно-зеленую фракцию, растворитель отгоняют почти досуха. Затем добавляют 20 мл гексана и помещают в холодильник. Через некоторое время образуются темно-зеленые кристаллы  $\text{NiCr}(\text{PPh}_3)_2\text{Me}$ . Выход 2,68 г (67%).

Аналогичным образом получают следующие комплексы.

**ЭТИЛ( $\eta^5$ -ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ)(ТРИФЕНИЛФОСФИН)НИКЕЛЬ**

$\text{CrNi}(\text{PPh}_3)\text{Et}$

$\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{NiP}$

$M = 415,1462$

Выход 61%

Т. пл. 118–120 °C (с разл.)

Зеленые кристаллы.

**ПРОПИЛ( $\eta^5$ -ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ)(ТРИФЕНИЛФОСФИН)НИКЕЛЬ**

$\text{CrNi}(\text{PPh}_3)\text{Pr}$

$\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{NiP}$

$M = 429,173$

Выход 71%

Т. пл. 75–77 °C (с разл.)

Зеленые кристаллы.

**n-БУТИЛ( $\eta^5$ -ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ)(ТРИФЕНИЛФОСФИН)НИКЕЛЬ**

$\text{CrNi}(\text{PPh}_3)\text{Bu}$

$\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{NiP}$

$M = 443,1998$

Выход 50%

Т. пл. 88–91 °C (с разл.)

Зеленые кристаллы.

**втор-БУТИЛ( $\eta^5$ -ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ)(ТРИФЕНИЛФОСФИН)НИКЕЛЬ**

$\text{CrNi}(\text{PPh}_3)(\text{втор-Bu})$

$\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{NiP}$

$M = 443,1998$

Выход 27%

Т. пл. 111–112 °C (с разл.)

Зеленые кристаллы.

**ФЕНИЛ( $\eta^5$ -ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ)(ТРИФЕНИЛФОСФИН)НИКЕЛЬ**

$\text{CrNi}(\text{PPh}_3)\text{Ph}$

$\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{NiP}$

$M = 463,1902$

Выход 77%

Т. пл. 137–139 °C (с разл.)

Зеленые кристаллы.

**БЕНЗИЛ( $\eta^5$ -ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ)(ТРИФЕНИЛФОСФИН)НИКЕЛЬ**

$\text{CrNi}(\text{PPh}_3)\text{CH}_2\text{Ph}$

$\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{NiP}$

$M = 477,217$

Выход 79%

Т. пл. 129–131 °C (с разл.)

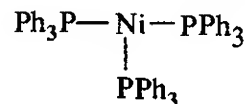
Зелено-коричневые кристаллы.

А также арсин- и стибинзамещенные соединения [1].

**Литература**

1. Yamazaki H., Nishido T., Matsumoto Y. e. a. // J. Organomet. Chem. 1966. V. 6. № 1. P. 86–91.

**ТРИС(ТРИФЕНИЛФОСФИН)НИКЕЛЬ(0)**



$\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{NiP}_3$

$M = 845,561$

Т. пл. 124–126 °C [1]

$\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3$

Красно-коричневый порошок, чрезвычайно чувствителен к воздействию кислорода. При осаждении из растворов образует сольватированные комплексы. В растворах неустойчив, в инертной атмосфере разлагается в течение нескольких часов с образованием черного осадка. Обычно используют комплекс, приготовленный *in situ*.

Катализатор реакции сочетания органических галогенидов [2, 3].

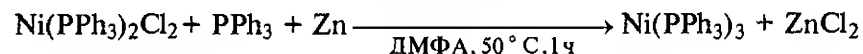
**Получение**

Способ 1 [1]

Толуольный комплекс  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3 \cdot 0,5\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  получают путем кипячения в течение 1 ч 2,6 г безводного  $\text{NiCl}_2$  и 21 г  $\text{PPh}_3$  в 300 мл ацетонитрила. Затем реакционную массу охлаждают до комнатной температуры, добавляют 2 г цинковой пыли и перемешивают еще ночь при 25 °C. Все операции проводят в атмосфере инертного газа! Смесь фильтруют, красный осадок раство-

ряют в минимальном объеме горячего толуола (60 °С). Горячий раствор вновь фильтруют, затем добавляют гексан для осаждения  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3 \cdot 0,5\text{C}_7\text{H}_8$ . Полученный таким образом красно-коричневый комплекс сушат 1 ч при пониженном давлении. Выход 16 г (70%).

#### Способ 2 [2]



Во многих случаях  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3$  получают путем восстановления  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  цинком в присутствии трифенилфосфина в диметилформамиде (ДМФА). Для этого в круглодонную колбу (емкостью 25 мл) помещают 653 мг (1 ммоль)  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ , 524 мг (2 ммоль)  $\text{PPh}_3$  и 66 мг (1 ммоль) цинкового порошка. Колбу заполняют инертным газом и через резиновую пробку с помощью шприца вводят 5 мл сухого деаэрированного ДМФА. Содержимое колбы нагревают на масляной бане до 50 °С и интенсивно перемешивают при этой температуре в течение 1 ч. Через 15 мин первоначально ярко-голубой раствор становится зеленым, затем желто-зеленым и в конце реакции появляется красно-коричневая взвесь, что свидетельствует об образовании  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3$ , который генерируют *in situ* с целью дальнейшего использования в реакциях получения биарильных соединений.

#### Литература

1. Tolman C. A., Seidel W. C., Gerlach D. H. // J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. № 8. P. 2669–2676.
2. Kende A. S., Liebeskind L. S., Braitsch D. M. // Tetrahedron Lett. 1975. V. 39. P. 3375–3378.
3. Fieser M., Fieser L. F. Reagents for Organic Synthesis. N. Y. – L.: John Wiley and Sons. 1977. V. 6. P. 653–654.

#### ТЕТРАКИС(ТРИФЕНИЛФОСФИН)НИКЕЛЬ(0)



$$M = 1107,851$$

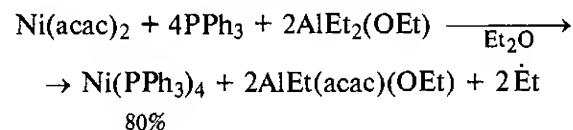
$$T. \text{пл. } 123\text{--}128^\circ\text{C} [1]$$

$$122\text{--}124^\circ\text{C} [2]$$

Красно-коричневые кристаллы. Чувствительны к воздействию воздуха. Растворяются в ароматических растворителях.

#### Получение

##### Способ 1 [1]



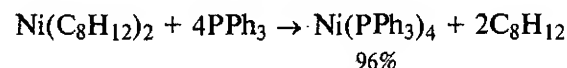
Все операции проводят в атмосфере инертного газа!

К смеси 0,5 г (19,5 ммоль) ацетилацетоната никеля, 20,5 г (78,3 ммоль) трифенилфосфина и 200 мл эфира при 0 °С прибавляют 8 мл этоксидиэтилалюминия. Перемешивание продолжают 30 мин. Получившийся красно-коричневый гомогенный раствор выдерживают один день при комнатной температуре. Затем выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают эфиром и сушат в вакууме. Дополнительное количество комплекса можно получить при охлаждении фильтрата. Выход целевого продукта составляет 16 г (80%).

##### Способ 2 [2]

Для получения  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$  *in situ* можно использовать диизобутилалюминийгидрид. Синтез в этом случае проводят в 5 мл ТГФ, соотношение  $\text{Ni}(\text{acac})_2:\text{HAl}(\text{изо-Bu})_2:\text{PPh}_3 = 1:1:4$ .

##### Способ 3 [3]



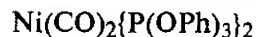
В стеклянную колбу емкостью 500 мл, снабженную магнитной мешалкой и резиновой пробкой под шприц, помещают 10 г (36,4 ммоль) бис(циклооктадиен)никеля и 38,2 г (145,6 ммоль) трифенилфосфина. Содержимое колбы охлаждают (баня со льдом), затем добавляют при перемешивании 200 мл деаэрированного гексана. Образуется суспензия красного цвета. Продолжая перемешивание температуру поднимают до 20–25 °С. Через 30 мин реакционную массу охлаждают (лед) в течение 5 мин. Красно-коричневый осадок отфильтровывают на вакуум-фильтре в токе аргона, промывают гексаном (50 мл) и диэтиловым эфиром (50 мл × 2). Полученный продукт (39 г, 96%) сушат при пониженном давлении в течение 24 ч.

#### Литература

1. a) Wilke G., Müller E. W., Kroner M. e. a. Pat. Ger. 1 191375 (1965); C. A. 1965. V. 63. № 6, 7045.

- b) *Hidai M., Kashiwagi T., Ikeushi T., Uchida Y.*//J. Organomet. Chem. 1971. V. 30. № 2. P. 279-282.  
 2. *Negishi E., Baba S.*//J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976. № 15. P. 596.  
 3. *Inorg. Synth.* 1977. V. 17. P. 120-121.

### БИС(ТРИФЕНИЛФОСФИТ)ДИКАРБОНИЛНИКЕЛЬ



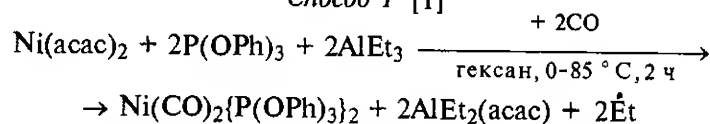
$$M = 735,288$$

$$T. \text{пл. } 95-96^\circ\text{C} [1, 2]$$

Белое кристаллическое вещество. Катализатор олигомеризации и циклоолигомеризации бутадиена, аллена и ацетилена. Хранить в атмосфере азота при  $-10^\circ\text{C}$ .

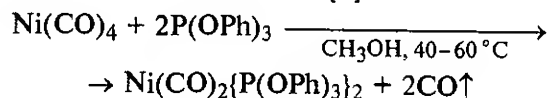
#### Получение

Способ 1 [1]



В предварительно осушенный автоклав помещают 25,7 г (0,1 моль) безводного ацетилацетоната никеля, 100 мл сухого гексана\*, 124,1 г (0,4 моль) свежеперегнанного трифенилфосфита и 141 г (0,25 моль) 20%-го раствора  $\text{AlEt}_3$  в гексане. Температуру в реакторе поднимают до  $85^\circ\text{C}$  и вводят 5,6 г (0,2 моль)  $\text{CO}$ . Через 2 ч реакция полностью завершается, о чем можно судить по отсутствию остаточного давления в системе. Содержимое автоклава охлаждают до  $0^\circ\text{C}$  и оставляют на 1 ч для осаждения  $\text{Ni}(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_2$ . Затем комплекс отфильтровывают. Выход 58,8 г (80%). Чистота 98%.

#### Способ 2 [2]



При  $40^\circ\text{C}$  к раствору  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  (28,3 части) в метаноле (600 ч.) добавляют трифенилфосфит (103 ч.). При этом наблюдается выделение  $\text{CO}$ . Для полного завершения реакции температуру смеси повышают до  $60^\circ\text{C}$ . При последующем охлаждении до

$0^\circ\text{C}$  выпадают игольчатые кристаллы  $\text{Ni}(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_2$ . Растворитель удаляют под вакуумом.

#### Литература

1. *Olechowski J. R.*//J. Organomet. Chem. 1971. V. 32. № 2. P. 269-271.  
 2. a) *Reed H. W. B.*//J. Chem. Soc. 1954. P. 1931-1941.  
 b) *Meriwether L. S., Fiene M. L.*//J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. № 16. P. 4200-4208.  
 c) *Schweckendiek W.* (BASF) Pat. Ger. 841589 (1952); C. A. 1958. V. 52. № 11, 9192i.

### ТРИС(ТРИФЕНИЛФОСФИТ)КАРБОНИЛНИКЕЛЬ



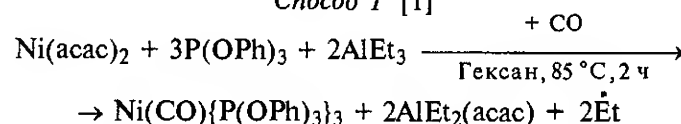
$$M = 1017,566$$

$$T. \text{пл. } 97-99^\circ\text{C} [1]$$

Кристаллическое вещество. Катализатор циклизации и полимеризации олефинов.

#### Получение

Способ 1 [1]



В предварительно осушенный автоклав помещают 25,7 г (0,1 моль) безводного ацетилацетоната никеля, 100 мл гексана, 124,1 г (0,4 моль) свежеперегнанного трифенилфосфита и 141 г (0,25 моль) 20%-го раствора триэтилалюминия. Температуру поднимают до  $85^\circ\text{C}$  и вводят 2,8 г (0,1 моль)  $\text{CO}$ . О завершении реакции (через 2 ч) судят по отсутствию избыточного давления в системе. Содержимое реактора охлаждают до  $0^\circ\text{C}$  и оставляют на 1 ч для осаждения из смеси  $\text{Ni}(\text{CO})\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_3$ . Гексан декантируют, оставшуюся часть реакционной массы фильтруют и сушат при пониженном давлении. Выход 99 г (85%). Чистота 98% [2% составляет тетраakis(трифенилфосфит)никель].

#### Способ 2

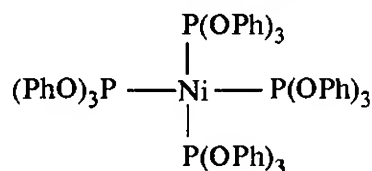
$\text{Ni}(\text{CO})\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_3$  может быть также получен при взаимодействии готового тетраakis(трифенилфосфит)никеля (129,8 г, 0,1 моль) с  $\text{CO}$  (2,8 г, 0,1 моль) в 1,5-циклооктадиене при  $85^\circ\text{C}$  в течение 30 мин. Выход комплекса составляет 97%.

#### Литература

1. *Olechowski J. R.*//J. Organomet. Chem. 1971. V. 32. № 2. P. 269-271.

\*Замена гексана на бензол или 1,5-циклооктадиен заметного влияния на выход продукта не оказывает.

# ТЕТРАКИС(ТРИФЕНИЛФОСФИТ)НИКЕЛЬ(0)



$$M = 1299,844$$

$$T. \text{пл. } 151-152^\circ\text{C} [1]$$

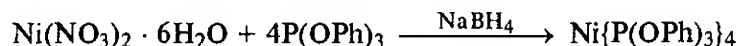
$$146-148^\circ\text{C} [2]$$



Белый микрокристаллический порошок, медленно разлагается на воздухе. Растворяется в бензоле, хлороформе и метиленхлориде, не растворяется в алифатических углеводородах.

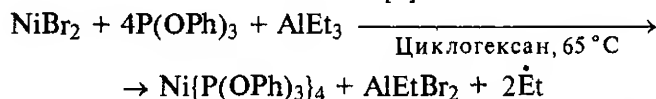
## Получение

### Способ 1 [1]



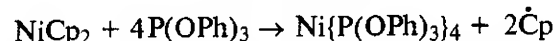
Раствор 1 г (25 ммоль)  $\text{NaBH}_4$  в 20 мл этанола прикапывают при  $25^\circ\text{C}$  к интенсивно перемешиваемому раствору 2,91 г (10 ммоль)  $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 15,5 г (50 ммоль) трифенилфосфита в 60 мл этанола. Зеленый цвет раствора  $\text{Ni}^{II}$  вскоре исчезает и начинает выпадать бледно-желтый осадок. В течение 15 мин продолжают перемешивание. Затем осадок отфильтровывают, промывают этанолом, водой и метанолом, сушат при пониженном давлении. После перекристаллизации из смеси бензол-метанол выход тетракис(трифенилфосфит)никеля составляет 8,5 г (65%).

### Способ 2 [2]



В стеклянную колбу вместимостью 500 мл помещают 5 г  $\text{NiBr}_2$  и 100 мл циклогексана. Смесь нагревают до  $65^\circ\text{C}$  и добавляют 30 г  $\text{P(Ph)}_3$ . Затем вводят 50 мл 10%-го раствора триэтилалюминия в циклогексане. Спустя 1 ч  $\text{AlEt}_3$  разлагают с помощью 10 мл спирта. Смесь охлаждают, удаляют растворитель, осадок растворяют в тетрагидрофуране и фильтруют. Затем ТГФ отгоняют при пониженном давлении и добавляют 100 мл метанола. Образовавшийся белый остаток содержит 6,5 г тетракис(трифенилфосфит)никеля.

## Способ 3 [3]



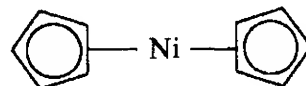
$\text{Ni}\{\text{P(Ph)}_3\}_4$  получают при взаимодействии никелоцена  $\text{NiCp}_2$  и трифенилфосфита с выходом 96% [3].

## Литература

1. Levinson J. J., Robinson S. D. // J. Chem. Soc. (A). 1970. № 1. P. 96-99.
2. Clark R. F., Storrs C. D., McAllister C. G. Pat. Belg. 621207 (1963); C. A. 1963, 59(10), 11342c.
3. Olechowski J. R., McAllister C. G., Clark R. F. // Inorg. Synth. 1967. V. 9. P. 181.

# БИС(η<sup>5</sup>-ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ)НИКЕЛЬ(II)

[НИКЕЛОЦЕН]



$$M = 188,879$$

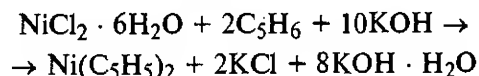
$$T. \text{пл. } 173-174^\circ\text{C} [1]$$



Темно-зеленые с металлическим блеском кристаллы, неустойчивы на воздухе. В атмосфере инертного газа при  $-30^\circ\text{C}$  хранятся неограниченно долго. Не растворяются в воде, хорошо растворяются в большинстве органических растворителей, за исключением алифатических углеводородов.

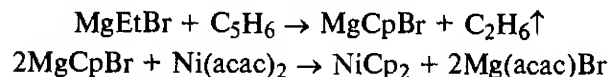
## Получение

### Способ 1 [2]



К смеси 50 г порошкообразного едкого кали в 120 мл диметоксиэтана прибавляют 6,9 г (0,104 моль) свежеперегнанного цикlopentadiена в атмосфере инертного газа. Далее в течение 20 мин прибавляют раствор 11,9 (0,5 моль)  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 65 мл диметилсульфоксида и перемешивают еще 30-40 мин. После этого готовят смесь 180 мл 6M  $\text{HCl}$  с 200 г льда и деаэрируют, пропуская через нее интенсивный ток аргона. Содержимое реакционной колбы выливают в эту смесь и перемешивают в течение 15 мин, не прекращая подачу аргона. Продукт отфильтровывают под аргоном, промывают спиртом (25 мл), эфиром (25 мл) и сушат в вакууме. Выход 55-57%.

### Способ 2 [3, 4]



Готовят реактив Гриньяра из 10 г Mg и 46 г EtBr, эфир удаляют дистилляцией и добавляют 500 мл бензола. К полученному раствору MgEtBr прикапывают 30 г циклопентадиена и смесь нагревают до тех пор, пока не прекратится выделение этана. Затем к охлажденному MgCrBr прибавляют по каплям бензольный или толуольный раствор ацетилацетоната никеля (16 г). Для полного завершения реакции смесь выдерживают в течение часа при комнатной температуре. Все операции проводят в атмосфере инертного газа и при постоянном эффективном перемешивании. Продукт выливают в ледяную воду, экстрагируют эфиром. Затем растворитель упаривают при пониженном давлении и проводят быструю перекристаллизацию из петролейного эфира. Выход NiCr<sub>2</sub> ~ 60%. При выделении бис(η<sup>5</sup>-циклопентадиенил)-никеля вакуумной сублимацией сырого продукта выход увеличивается до 70%.

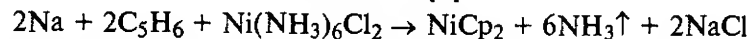
### Способ 3 [5, 6]



Безводный NiCl<sub>2</sub>, полученный из 47,7 г (0,20 моль) NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O [7], помещают в трехгорлую колбу, снабженную капельной воронкой, обратным холодильником и мешалкой. При перемешивании прикапывают 117 г (1,6 моль) сухого диэтиламина. Процесс проводят в токе инертного газа и при постоянном охлаждении реакционной массы с помощью водяной бани. После окончания прикапывания реакционную массу перемешивают полчаса, а затем прибавляют в течение 15 мин охлажденную до 0 – минус 15 °С смесь 49,3 г (0,75 моль) циклопентадиена и 64,9 г (0,89 моль) диэтиламина.

Содержимое колбы перемешивают 1 ч при комнатной температуре, последующие 15 мин – при температуре кипения реакционной смеси, затем охлаждают до 25 °С и добавляют 3 порции деаэрированного петролейного эфира (100, 100 и 50 мл). Реакционную массу быстро фильтруют на воздухе. Темно-зеленый фильтрат упаривают в токе азота. Образующийся никелоксид сублимируют в вакууме. Выход 25,1 г (66%).

### Способ 4 [8]



К 12 г (0,5 моль) натрия в 400 мл ТГФ при перемешивании в атмосфере азота добавляют свежеперегнанный циклопентадиен.

После полного растворения натрия температуру реакционной смеси понижают до 30 °С. Добавляют 85 г Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> и медленно повышают температуру. При 35–40 °С происходит выделение аммиака и раствор становится темно-зеленым. При дальнейшем медленном повышении температуры полностью удаляется аммиак, затем смесь нагревают еще 2 ч при 65 °С. Растворитель удаляют при пониженном давлении. Остаток сублимируют в вакууме водоструйного насоса при 60–200 °С. Выход колеблется между 44–47 г (90–96%).

### Другие способы

Получают никелоксид из стабильного и устойчивого к воздействию влаги TiC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> [9], что позволяет использовать гидратированные соли никеля в качестве исходных соединений. Замена в синтезе NiBr<sub>2</sub> эквимольным количеством Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> приводит к увеличению выхода с 20% до 70% [10].

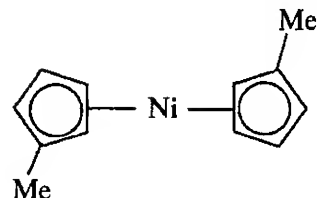
Товарный NiCr<sub>2</sub> необходимо предварительно очищать сублимацией при 100 °С 0,1 мм рт. ст. [11].

### Литература

1. Dictionary of Organometallic Compounds. London – N. Y. – Toronto: Chapman and Hall. 1984. V. 2. P. 1336(Ni-00068).
2. Jolly W. L., Chazan D. J. // Inorg. Synth. 1968. V. 11. P. 122–123; C. A. 1968, 69(19), 77445f.
3. Wilkinson G., Paulson P. L., Cotton F. A. // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. № 77. P. 1970–1974.
4. Tirouflet J., Laviron E., Dabard R., Komenda J. // Bull. Soc. Chim. France. 1963. P. 857–862.
5. Watanabe H., Motoyama I., Hata K. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1965. V. 38. № 5. P. 853–854.
6. King R. B. // Organometallic Syntheses. N. Y., L.: Academic Press, 1965. V. 1. P. 71. Г. Брауэр. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Мир. 1986. Т. 6. С. 1962–1963.
7. Inorganic Syntheses. 1957. V. 5. P. 153.
8. Cordes J. F. // Chem. Ber. 1962. Bd. 95. № 12. S. 3084–3085.
9. Несмеянов А. Н., Материкина Р. Б., Кочетова Н. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1963. С. 1334; Докл. АН СССР, 1962. Т. 147. С. 113.
10. Несмеянов А. Н., Материкина Р. Б., Кочеткова Н. С., Лукьянова Р. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. № 4. С. 975.
11. Rettig M. F., Drago R. S. // J. Am. Chem. Soc. 1969. V. 91. № 6. P. 1361–1370.



**БИС(МЕТИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ)НИКЕЛЬ**  
[1,1'-ДИМЕТИЛНИКЕЛОЦЕН]

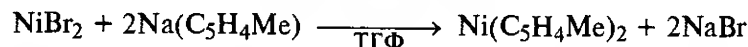


$M = 216,9426$   
Т. пл. 36–38 °С [1]



Темно-зеленые продолговатые призмы. Быстро разлагаются на воздухе.

**Получение [1]**

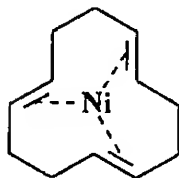


Метилциклопентадиенид натрия (0,2 моль) в 250 мл ТГФ добавляют к 0,1 моль безводного бромида никеля в 100 мл ТГФ. Получают раствор, содержащий целевой продукт. Растворитель удаляют, остаток экстрагируют петролейным эфиром порциями по 50 мл. Экстракт темно-зеленого цвета оставляют стоять в течение 12 ч, затем фильтруют. Растворитель удаляют. Зеленое масло перегоняют 5 раз при 85–90 °С/1 мм рт. ст. Средняя фракция заключительной перегонки имеет Т. пл. 36–38 °С. Выход 1,1'-диметилникелоцена составляет 7,9 г (36% на  $NiBr_2$ ).

**Литература**

1. Reynolds L. T., Wilkinson G. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1959. V. 9. № 1. P. 86–92.

**{η<sup>6</sup>-ЦИКЛОДОДЕКА-1(2)E, 5(6)E, 9(10)E-ТРИЕН}НИКЕЛЬ**

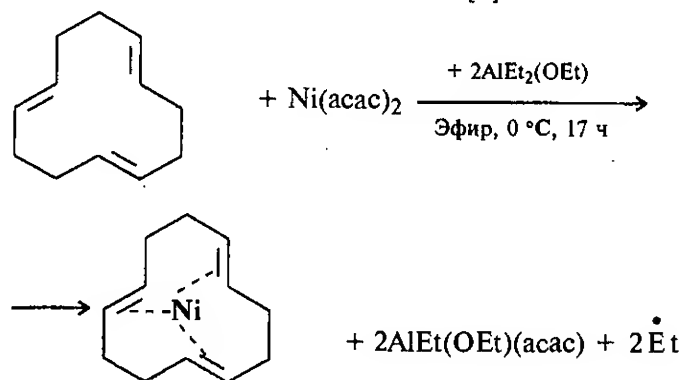


$M = 220,964$   
Т. пл. 102 °С [1, 2]

Темно-красные с металлическим блеском кристаллы. В присутствии каталитических количеств  $O_2$  или незначительных загрязнений (попадание следов смазки) разлагаются с выделением металлического Ni. Растворы комплекса в ТГФ или эфире термически менее устойчивы: при комнатной температуре и даже при –40 °С наблюдается выпадение из раствора Ni. Растворы и суспензии необходимо хранить при температуре ниже –80 °С.

**Получение**

**Способ 1 [1]**



Для синтеза используют циклододека-1E,5E,9E-триен (ЦДТ), очищенный двойной перекристаллизацией из спирта (Т. пл. 34 °С) с последующей перегонкой под аргоном (Т. кип. 111 °С/20 мм рт. ст.), и предварительно осушенный спирт.  $Ni(acac)_2$  дважды перекристаллизуют из толуола или ксилола.

В аппаратуру, используемую для синтеза  $Ni(C_8H_{12})_2$ , в атмосфере аргона помещают 50 г (0,195 моль) ацетилацетоната никеля и 67,5 г (0,417 моль) ЦДТ в 600 мл раствора. Колбу охлаждают до 0 – +2 °С\* и при интенсивном перемешивании в течение 3 ч прикапывают 53 г (0,407 моль)  $AlEt_2(OEt)$  в 60 мл эфира. Образование эфирного раствора алюминийорганического соединения (АОС) идет с выделением тепла, поэтому АОС добавляют к растворителю, а не наоборот.

Реакционная масса становится темно-красного цвета. Ее перемешивают 17 ч при 0 °С. Затем сифонируют через стеклянный пористый фильтр в ампулу (1 л), охлажденную предварительно до –78 °С, извлекаясь таким образом от кристаллов  $Al(Et)(OEt)(C_5H_7O_2)$ . Моментально выпадающие при охлаждении красные кристаллы отделяют от покрывающего их растворителя. Остатки эфира полностью удаляют при 20 °С в вакууме  $10^{-1}$  мм рт. ст., затем отгоняют избыток ЦДТ при высоком вакууме ( $10^{-4}$  мм рт. ст.).

Комплекс очищают возгонкой. Для этого верхнюю часть ампулы несколько раз обвивают охлаждающим шлангом. Нижнюю

\*Охлаждение осуществляют непрямым способом, например путем прокачки алифатических углеводородов или метилциклогексана. Нельзя использовать спирт или ацетон! Взрывоопасно!

часть, в которой находится весь твердый продукт, погружают в водяную баню, нагретую до 50 °С. При 10<sup>-4</sup> мм рт. ст. никелевый комплекс возгоняется и оседает на охлажденной части ампулы в виде темно-красных с металлическим блеском кристаллов.

Возгонку проводят в течение 24 ч. Темный остаток на дне ампулы растворяют или суспенсируют в эфире и отсасывают. После повторного промывания дна ампулы сублимат как можно быстрее растворяют при 20 °С в 500 мл эфира и кристаллизуют комплекс при -78 °С (красноватые иглы). Маточник снова отсасывают (сифонируют) и продукт сушат в вакууме масляного насоса. Выход 32,25 г (75%).

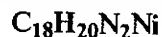
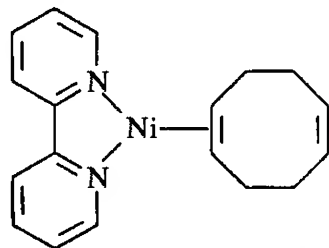
#### Способ 2 [3]

Электрохимическим путем из Ni(асас)<sub>2</sub> и циклододекатриена с выходом 21%.

#### Литература

1. Bogdanović B., Kröner M., Wilke G.//Justus Liebigs Ann. Chem. 1966. Bd. 699. S. 1-23.
2. Dictionary of Organometallic Compounds. London. - N. Y. - Toronto: Chapman and Hall. 1984. V. 2. P. 1340 (Ni-00093).
3. Lehmkühn H., Eisenbach W., Leuchte W.//Justus Liebigs Ann. Chem. 1973. H. 4. S. 692.

#### 2,2'-БИПИРИДИЛ(ЦИКЛООКТАДИЕН-1,5)НИКЕЛЬ



$$M = 323,059$$

Т. пл. 155-160 °С (с разл.) [1]

Черные блестящие кристаллы, неустойчивые на воздухе. Растворяются в ТГФ.

#### Получение [1, 2]

Синтез проводят в двугорлой колбе вместимостью 500 мл, снабженной капельной воронкой с противодавлением, переходником для ввода осушенного аргона и магнитной мешалкой. Колбу продувают инертным газом, затем вносят 12 г (43 ммоль) бис(1,5-циклооктадиен)никеля и 150 мл абсолютного деаэрированного этилового эфира. К образующейся суспензии при 0 °С и перемешивании прикапывают в течение 60 мин 6,7 г

(43 ммоль) сухого перекристаллизованного 2,2'-бипиридина в 50 мл эфира, после чего температуру реакционной смеси поднимают до 25 °С. Фиолетово-голубую суспензию продолжают перемешивать еще 45 мин, затем фильтруют под аргоном через стеклянный пористый фильтр. Почти черные блестящие кристаллы промывают несколько раз (порциями по 10 мл) деаэрированным этиловым эфиром и сушат при пониженном давлении. Выход 12-15 г (94%).

#### Литература

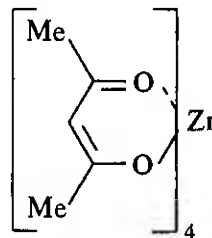
1. Han K. I., Piotrowski A. M., Eisch J. J.//Organometallic Syntheses./Ed. by R. B. King and J. J. Eisch. Amsterdam - Oxford - N. Y. - Tokyo: Elsevier. 1986. V. 3. P. 112-115.
2. Hiroshi M., Koji I., Isao N. e. a. Pat. Jap. 70 28574 (1970); C. A. 1971, 74(1), 3729h.

#### АЦЕТИЛАЦЕТОНАТ ЦИРКОНИЯ(IV) (БИС(АЦЕТИЛАЦЕТОНАТО)ЦИРКОНИЙ)



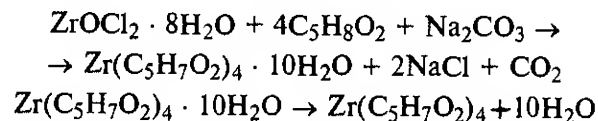
$$M = 487,7$$

Т. пл. 194-195 °С (с разл.)



Твердое белое вещество, сублимирует в вакууме при 140 °С с одновременным разложением. Хорошо растворяется в бензоле, растворяется в C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>, CS<sub>2</sub>.

#### Получение



В 6 мл концентрированной HCl в 100 мл воды растворяют 25 г ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O. Фильтрат упаривают до объема 75 мл и охлаждают без перемешивания. Образующиеся кристаллы фильтруют с отсасыванием и промывают холодной смесью спирта и концентрированной HCl (1:1). Получают 10 г очищенного продукта. Дополнительное количество (7 г) ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O может быть получено из маточного раствора путем концентрации его и последующей кристаллизации.

Для синтеза ацетилацетоната циркония берут 5,8 г перекристаллизованного  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ , растворяют в 50 мл воды, раствор охлаждают до 15 °С. К 50 мл 10%-го раствора  $Na_2CO_3$  добавляют 10 г ацетилацетона и перемешивают до тех пор, пока полностью не растворится масляный слой. Этот раствор охлаждают в ледяной воде, фильтруют и при перемешивании добавляют постепенно к раствору  $ZrOCl_2$ , находящемуся в бане со льдом. В течение часа при 0 °С происходит кристаллизация  $Zr(C_5H_7O_2)_4 \cdot 10H_2O$ , который отфильтровывают и промывают ледяной водой. Выход гидрата ацетилацетоната циркония составляет 4,6 г.

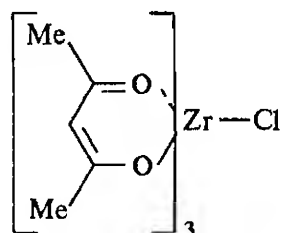
Путем охлаждения неразбавленного маточного раствора в течение 24 ч удается выделить еще некоторое количество вещества. Всего получают 5 г сырого вещества, несколько загрязненного  $ZrOCl_2$ . Для очистки продукт растворяют в минимальном количестве бензола (25 мл), удаляют нерастворимый дихлоридоксид фильтрованием, а из фильтрата осаждают  $Zr(C_5H_7O_2)_4$  добавлением петролейного эфира. Декагидрат обезвоживают также путем вакуумной сушки (при давлении <0,1 мм рт. ст.).

Аналогичным образом получают **ацетилацетонат гафния**.

#### Литература

1. Young R. C., Arch A. // Inorganic Syntheses. / Ed. by W. C. Fernelius. N. Y. - London: McCraw-Hill Book Company, Inc. 1946. V. 2. P. 121-122.

#### ХЛОРО(ТРИАЦЕТИЛАЦЕТОНАТО)ЦИРКОНИЙ

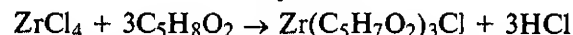


$$M = 424,00$$

$$T. \text{пл. } 143-148^\circ C$$

Бесцветные призматические кристаллы, растворимые в бензоле, хлороформе, ацетоне, спирте, но нерастворимые в эфире. В воде идет гидролиз с образованием гидрата  $ZrOCl_2$ .

#### Получение



При проведении всех операций необходимо предотвращать доступ влаги из воздуха!

В круглодонную колбу вместимостью 250 мл с обратным холодильником, закрытым сверху хлоркальциевой трубкой длиной 15 см, вносят суспензию 10 г (0,042 моль)  $ZrCl_4$  в 100 мл безводного  $CCl_4$  и 18 г (0,180 моль) ацетилацетона. Кипячение с обратным холодильником продолжают до тех пор, пока полностью не прекратится выделение  $HCl$ .

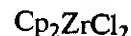
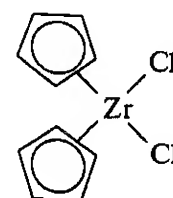
Раствор фильтруют на воронке Бюхнера, причем для изоляции от влаги воронку сразу же после внесения раствора закрывают резиновой пробкой, снабженной хлоркальциевой трубкой. Фильтрование проводят в круглодонную колбу вместимостью 250 мл, боковой отвод которой опущен в ловушку, подсоединенную к вакуум-наосу. Отфильтрованный раствор концентрируют, откачивая растворитель в вакууме до начала кристаллизации, после чего оставляют на два дня, все время поддерживая давление 2 мм рт. ст.

Основное количество продукта осаждается при этом в виде крупных бесцветных призматических кристаллов, которые без доступа влаги отфильтровывают и выдерживают в вакууме при комнатной температуре. Если раствор не был достаточно сконцентрирован, то вначале может выпасть порошкообразное вещество не вполне определенного состава. В этом случае надо продолжать концентрирование до появления первых кристаллов и лишь тогда путем фильтрования отделить насыщенный раствор от порошкообразного материала. Если 2-3 раза повторить концентрирование маточного раствора, то в конце концов можно получить 11-12 г (60%) вещества.

#### Литература

1. Doron V., Belitz R. C., Kirschner S. // Inorg. Synth. 1966. V. 8. P. 38-40; C. A. 1966, 65(12), 18144c.

#### ДИХЛОРОБИС(η<sup>5</sup>-ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ)ЦИРКОНИЙ



$$M = 292,315$$

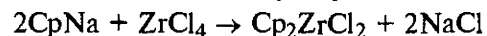
$$T. \text{пл. } 244-245^\circ C [1, 4]$$

$$247-249^\circ C [3]$$

Бесцветное кристаллическое вещество.

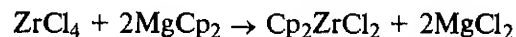
## Получение

### Способ 1 [1, 2]\*



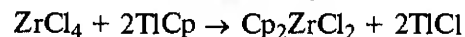
Синтез осуществляют в аппаратуре, аналогичной используемой для получения  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$ . Реакцию проводят с 35 г (0,15 моль) тетрахлорида циркония и цикlopentadiенидом натрия, полученного из 7 г натрия и 20,1 г (0,30 моль) цикlopentadiена, в ТГФ при 20 °С и перемешивании в течение 1,5 ч. После отгонки растворителя остаток экстрагируют хлороформом в токе хлороводорода. Экстракт содержит целевой продукт и некоторое количество черной смолообразной примеси. Ее нагревают с активированным углем и фильтруют. От фильтрата отгоняют часть растворителя, выделяют 4,1 г  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$ , повторными экстракциями первоначального остатка выделяют еще 25 г. Общий выход 29,1 г (66%).

### Способ 2 [3]



В токе аргона в колбу помещают 24 г  $\text{ZrCl}_4$  и 16 г  $\text{MgCr}_2$ , добавляют 60 мл ТГФ и кипятят при 75 °С в течение 2 ч.  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$  отделяют от  $\text{MgCl}_2$  путем сублимации при 160–200 °С в вакууме. Выход 63%.

### Способ 3 [4]



К суспензии 2,5 г свежеевозогнанного цикlopentadiенилталлия в 30 мл ТГФ добавляют 1 г  $\text{ZrCl}_4$ , растворенный в 10 мл ТГФ. Реакцию проводят при сильном перемешивании в течение 1 ч (40–50 °С). От прозрачного фильтрата отгоняют растворитель, остаток перекристаллизовывают из бензола. Получают 0,65 г (52%) дихлоробис(η<sup>5</sup>-циклопентадиенил)циркония.

## Литература

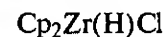
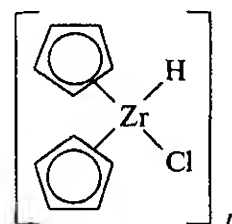
1. Фрейдлина Р. Х., Брайнина Э. М., Несмеянов А. Н. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 138. С. 1369–1372.
2. Wilkinson G., Pauson P. L. e. a. // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 4. P. 1011–1012.
3. Reid A. F., Wailes P. C. // Austral. J. Chem. 1966. V. 19. № 2. P. 309–312.
4. Несмеянов А. Н., Материкова Р. Б., Брайнина Э. М., Кочеткова Н. С. Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. № (6). С. 1323–1326.

\*См. также получение  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{Ti}$  (способ 1).

## ХЛОРО(ГИДРИДО)БИС(η<sup>5</sup>-ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ)ЦИРКОНИЙ [РЕАГЕНТ ШВАРЦА] (SCHWARTZ'S REAGENT)



$$M = 257,870$$



Белое кристаллическое вещество.

Чувствительно к нагреванию, к воздействию воздуха и света. Нерастворимо в органических растворителях, при взаимодействии с хлорсодержащими растворителями происходит замещение гидридного лиганда на хлор. Необходимо хранить в атмосфере инертного газа.

## Получение

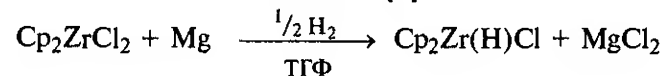
### Способ 1 [1, 2]



$\text{Cr}_2\text{Zr(H)Cl}$  может быть получен при взаимодействии 0,25 моль  $\text{LiAlH}_4$  с 1 моль  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$  в ТГФ. Более чистый продукт образуется при замене  $\text{LiAlH}_4$  на  $\text{LiAlCO}(\text{трет-Бу})_3\text{H}$ .

Раствор 28,6 г (113 ммоль)  $\text{LiAlCO}(\text{трет-Бу})_3\text{H}$  в 100 мл ТГФ добавляют медленно при перемешивании к раствору 32,9 г (113 ммоль)  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$  в 500 мл тетрагидрофурана. После завершения прибавления перемешивание продолжают в течение часа. Затем образовавшийся продукт отфильтровывают и промывают ТГФ. В результате получают 26,3 г (90%) белого кристаллического  $\text{Cr}_2\text{Zr(H)Cl}$  (на свету приобретает бледно-розовый оттенок).

### Способ 2 [1]



В течение нескольких дней перемешивают 17,5 г (60 ммоль)  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$  в 90 мл ТГФ с 0,72 г (30 ммоль) магния. Цвет раствора становится коричнево-красным. Через 3–5 дней образующийся осадок отфильтровывают, дважды промывают ТГФ и сушат при пониженном давлении. В результате получают 4,5 г (30%) бледно-розового кристаллического  $\text{Cr}_2\text{Zr(H)Cl}$ .

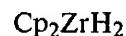
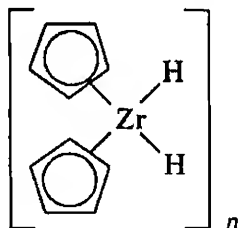
## Литература

1. Wailes P. C., Weigold H. // J. Organomet. Chem. 1970. V. 24. № 2. P. 405-411.
2. Kautzner B., Wailes P. C., Weigold H. // J. Chem. Soc. (D). 1969. N 19. P. 1105.

### ДИГИДРИДОБИС(η<sup>5</sup>-ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ)ЦИРКОНИЙ

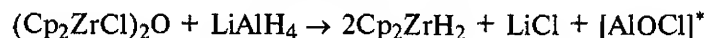


$$M = 223,425$$



Белое кристаллическое вещество. Чувствительно к нагреванию, к воздействию воздуха и света. Нерастворимо в органических растворителях, при взаимодействии с хлорсодержащими растворителями происходит замещение гидридного лиганда на хлор. Необходимо хранить в атмосфере инертного газа.

### Получение [1, 2]



Предварительно получают  $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\text{O}$ . Для этого 10 мл анилина и 1,3 мл воды добавляют к раствору 30 г  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  в 250 мл метилехлорида. Смесь тщательно встряхивают, при этом выпадает белый осадок гидрохлорида анилина. Образующуюся суспензию оставляют на ночь в холодильнике, а затем фильтруют в холодном виде. Иногда на этой стадии образуются большие кристаллы, которые растворяют, добавляя дополнительное количество  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Фильтрат упаривают до минимального объема и приливают 100 мл петролейного эфира (Т. кип. 30-40 °С) для осаждения продукта. Выход белых кристаллов  $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\text{O}$  составляет 26,5 г (97%).

К раствору 17,7 г (33,4 ммоль)  $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\text{O}$  в 200 мл ТГФ прикапывают 20 мл (34 ммоль) 1,7 М раствора  $\text{LiAlH}_4$  в ТГФ. В ходе реакции происходит постепенное осаждение  $\text{Cp}_2\text{ZrH}_2$ . Смесь оставляют на ночь, а затем отфильтровывают белый микрористаллический продукт (10,1 г, 66%).

\*См. [3].

## Литература

1. Wailes P. C., Weigold H. // J. Organomet. Chem. 1970. V. 24. № 2. P. 405-411.
2. Kautzner B., Wailes P. C., Weigold H. // J. Chem. Soc. (D). 1969. N. 19. P. 1105.
3. Menzel W., Froehlich M. // Ber. 1942. Bd. 75 B. S. 1055. C. A. 1943. V. 37. № 17. 4981<sup>2</sup>.

### ТЕТРА(ИЗОПРОПОКСИ)ЦИРКОНИЙ



$$M = 327,5708$$

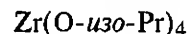
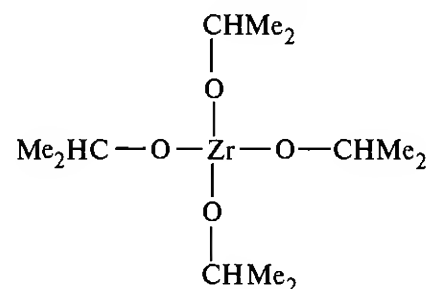
Т. кип. 190,6 °С/2 мм рт. ст.

202,0 °С/4 мм рт. ст.

211,5 °С/8 мм рт. ст. [3]

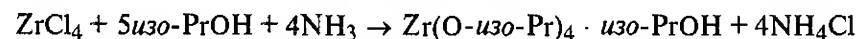
105-120 °С [1]

Т. пл. 180-200 °С [4]



### Получение

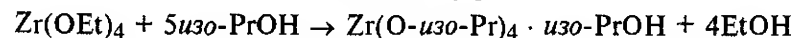
#### Способ 1 [1-3]



К изопропиловому спирту, насыщенному  $\text{NH}_3$ , добавляют  $\text{ZrCl}_4$ . Смесь кипятят, затем фильтруют и упаривают, выделяя таким образом  $\text{Zr}(\text{O-}i\text{-Pr})_4$ . В работе [2] предлагается несколько модифицированный метод: в качестве растворителя применяют бензол, в реакцию вводят лишь 20%-й избыток изопропанола. После четырехкратной перекристаллизации из пропанола получают  $\text{Zr}(\text{O-}i\text{-Pr})_4 \cdot i\text{-PrOH}$  с выходом 66%.

Алколят изопропоксида циркония переводят в  $\text{Zr}(\text{O-}i\text{-Pr})_4$  нагреванием при 100 °С в вакууме [3].

#### Способ 2 [1]

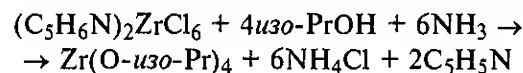


$\text{Zr}(\text{OEt})_4$  кипятят с большим избытком изопропанола. При этом образуется изопропилалкоголят (Т. пл. 138-141 °С), который при нагревании переходит в  $\text{Zr}(\text{O-}i\text{-Pr})_4$ .

### Другие способы

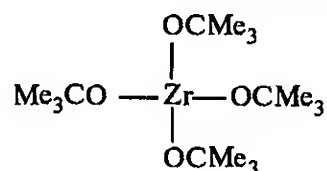
$\text{Zr}(\text{O-}i\text{-Pr})_4$  высокой степени чистоты получают сублимацией остатка, образующегося при получении  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{O-}i\text{-Pr})_2$  [4].

Синтез  $\text{Zr}(\text{O-}i\text{-Pr})_4$  можно осуществить, исходя из  $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2\text{ZrCl}_6$ , изопропилового спирта и аммиака [5]:



## Литература

1. Bradley D. C., Wardlaw W.//J. Chem. Soc. 1951. P. 280-285; C. A. 1951. V. 45. № 17, 7513f.
2. Bradley D. C., Mehrotra R. C., Wardlaw W.//Ibid. 1952. P. 2027-2032.
3. Bradley D. C., Mehrotra R. C., Wardlaw W.//Ibid. 1952. P. 5020-5023.
4. Gray D. R., Brubaker C. H.//Inorg. Chem. 1971. V. 10. № 10. P. 2143-2146.
5. Bradley D. C., Abd-el Halim F. M., Sadek E. A., Wardlaw W.//J. Chem. Soc. 1952. P. 2032-2035.

ТЕТРА(*трет*-БУТОКСИ)ЦИРКОНИЙ

M = 383,68

Т. кип. 81 °С/3 мм рт. ст. [1]

$n_D^{20} = 1,4240$

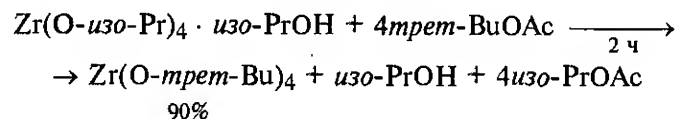
$d_4^{20} = 0,985$



Бесцветная жидкость.

## Получение

Способ 1 [1]



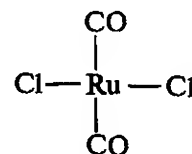
При проведении синтеза необходимо предотвратить доступ влаги!

В стеклянной колбе, снабженной фракционной колонкой со спиралями Fenske и конденсатором кипятят при температуре бани 140-150 °С 12,4 г кристаллического Zr(O-изо-Pr)<sub>4</sub> · изо-PrOH и 54 г *трет*-бутилацетата. При 82 °С отбирают первую фракцию (~2 мл изопропилового спирта). Температура поднимается до 89 °С, и в течение 45 мин отбирают вторую фракцию (~8 г). После повышения до 93-94 °С происходит постепенное снижение температуры. Перегонку продолжают очень медленно и при кипячении с обратным холодильником в течение 30 мин при 89 °С собирают следующую фракцию (3 г изопропилацетата). При 97-97,5 °С и высоким коэффициентом обратного потока отгоняют *трет*-бутилацетат. Общее время кипячения составляет 2 ч. Реакционную массу охлаждают, остаток *трет*-бутилацетата отгоняют при пониженном давлении. Полученную бледно-желтую жидкость перегоняют при 81 °С/3 мм рт. ст. Выход целевого Zr(O-*трет*-Bu)<sub>4</sub> составляет 80%.

## Литература

1. Mehrotra R. C.//J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. № 8. P. 2266.

## ДИХЛОРОДИКАРБОНИЛРУТЕНИЙ

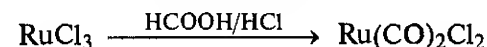


M = 227,997



Желтые устойчивые на воздухе кристаллы. Нерастворимы в большинстве органических растворителей, лишь слегка растворяются в хлороформе и метаноле.

## Получение [1, 2]

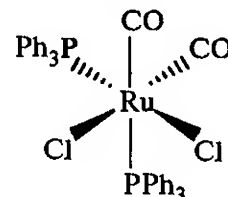


К 0,5 г товарного RuCl<sub>3</sub> добавляют смесь концентрированной хлороводородной и муравьиной кислот [20 мл, 1:1 (об.)]. Реакционную массу кипятят в течение 10 ч. При этом первоначально красный цвет раствора через 4 ч меняется на ярко-зеленый, а затем становится оранжевым. По окончании реакции растворитель отгоняют, полученный желтый кристаллический порошок сушат при 150 °С в атмосфере азота.

## Литература

1. Colton R., Farthing R. H.//Austral. J. Chem. 1967. V. 20. № 6. P. 2083-2086.
2. Clear M. J., Griffith W. P.//J. Chem. Soc. (A). 1969. № 3. P. 372-380.

## ДИХЛОРОБИС(ТРИФЕНИЛФОСФИН)ДИКАРБОНИЛРУТЕНИЙ

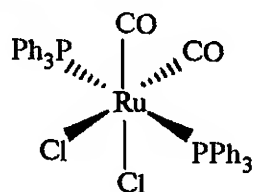


M = 752,577

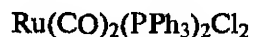
*цис*-Форма

Т. пл. 230-235 °С [1]

233-236 °С [2]



*цис, цис, транс-Форма*  
Т. пл. 309–312 °С [1, 4, 5]



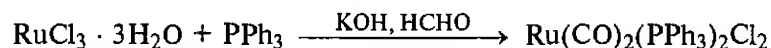
*цис-Форма* (по CO) – кристаллическое вещество.

*цис, цис* (по CO и Cl), *транс-Форма* – белые кристаллы.

*транс-Форма* – вещество бледно-желтого цвета [1].

### Получение

*Способ 1* [2]

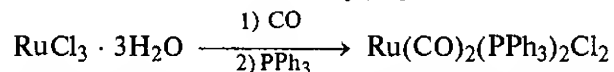


Этим методом получают *цис*-изомер (по CO).

Синтез проводят в конической колбе вместимостью 250 мл, снабженной обратным холодильником, патрубками для ввода  $\text{N}_2$  и реагентов. Перемешивание осуществляется с помощью магнитной мешалки. Успех синтеза зависит от однородности реакционной массы, поэтому растворы всех реагентов вводятся быстро при интенсивном кипении смеси. Несоблюдение этого условия приводит к осаждению нерастворимых интермедиатов, загрязняющих продукт.

К кипящему раствору 0,78 г (3 ммоль) трифенилфосфина в 20 мл 2-метоксиэтанола в токе  $\text{N}_2$  (свободного от  $\text{O}_2$ ) быстро при перемешивании добавляют раствор 0,13 г (0,5 ммоль)  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в 10 мл 2-метоксиэтанола, 5 мл 40%-го водного раствора формальдегида, раствор 0,2 г KOH в 10 мл 2-метоксиэтанола и в конце 5 мл чистого  $\text{CCl}_4$ . Смесь кипятят в течение 30 мин, затем охлаждают и разбавляют 30 мл метанола. Осажденный продукт промывают последовательно этанолом, водой и вновь этанолом, после чего перекристаллизовывают из смеси дихлорметан-метанол. В результате получают 0,255 г (68%) белых кристаллов  $\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ . Т. пл. 233–236 °С (на воздухе).

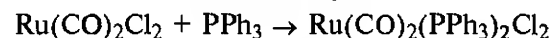
*Способ 2* [4, 5]



Через кипящий раствор  $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (1 г) в 30 мл этанола пропускают ток CO в течение 5 ч. К 5 мл свежеприготовленного

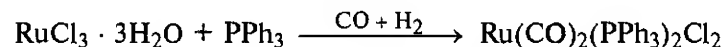
красного раствора добавляют 0,7 г трифенилфосфина в 10 мл эфира, затем раствор разбавляют до 35 мл этанолом. При осторожном кипячении в атмосфере азота из раствора быстро выпадают бледно-желтые кристаллы (~10 мин). Очистка продукта достигается растворением его в метилхлориде и фильтрованием через оксид алюминия с последующей кристаллизацией из смеси дихлорэтан – метанол. Полученный комплекс плавится при 309–312 °С.

*Способ 3* [3]



$\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$  растворяют в метаноле и добавляют трифенилфосфин, при этом образуется осадок кремового цвета. Его промывают смесью хлороформа с петролейным эфиром и сушат в вакууме.

*Способ 4* [6]



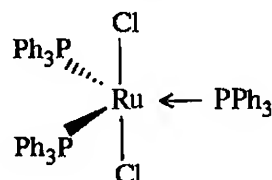
В двухлитровую колбу на 100 мл, снабженную трубкой для ввода газа и обратным холодильником с ртутным затвором, помещают 0,26 г (1 ммоль) 37,8%-го  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 0,7 г (2,7 ммоль)  $\text{PPh}_3$ , 50 мл этанола и при перемешивании пропускают ток  $\text{CO} + \text{H}_2$  (1:1). После полного вытеснения воздуха смесь нагревают до кипения в течение 30 мин. Темно-красный раствор становится зеленым, затем бесцветным. Из раствора выпадают кристаллы серого цвета. Через 4 ч ток газа прекращают, а смесь оставляют на ночь в атмосфере  $\text{CO} + \text{H}_2$ .

Выпавшие кристаллы отделяют, промывают пентаном и высушивают в вакууме. Выход составляет 0,63 г (84%). Продукт перекристаллизовывают в атмосфере азота из смеси 2-метоксиэтанол:толуол (10:1) и оставляют на ночь в холодильнике. Получают белые игольчатые кристаллы.

### Литература

1. Dictionary of Organometallic Compounds. London – N. Y. – Toronto: Chapman and Hall, 1984. V. 2. P. 1860. (Ru-00720).
2. Ahmad N., Robinson S. D., Uttley M. F.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972. № 7. P. 843–847.
3. Colton R., Farthing R. H.//Austral. J. Chem. 1967. V. 20. № 6. P. 1283–1286.
4. Staphenson T. A., Wilkinson G.//J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. V. 28. № 4. P. 945–956; C. A. 1966. V. 64. № 13. 18945h.
5. Collman J. P., Roper W. R.//J. Am. Chem. Soc. 1965. V. 87. № 17. P. 4008–4009.
6. Г. Брауэр. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Мир. 1986. Т. 6. С. 2115.

# ДИХЛОТРИС(ТРИФЕНИЛФОСФИН)РУТЕНИЙ(II)



$$M = 958,847$$

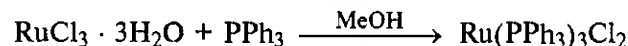
$$\text{Т. пл. } 132-134^\circ\text{C} [2]$$

$$147-150^\circ\text{C} [3]$$



Красно-коричневое или черное кристаллическое вещество. Неустойчиво на воздухе, растворяется в теплом хлороформе, ацетоне и ароматических растворителях с образованием растворов коричневого цвета. В неполярных средах диссоциирует с отщеплением  $\text{PPh}_3$ .

## Получение [1]



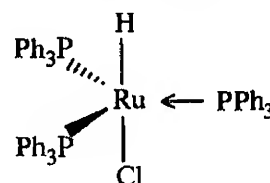
Все операции по получению и хранению комплекса проводят в атмосфере инертного газа!

Раствор 1 г (3,8 ммоль)  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в 250 мл метанола кипятят в течение 5 мин с обратным холодильником, затем охлаждают, добавляют 6 г (22,9 ммоль) трифенилфосфина и кипятят еще 3 ч. После охлаждения образовавшийся черный кристаллический продукт отфильтровывают, несколько раз промывают деаэрированным эфиром и сушат при  $60^\circ\text{C}$  в вакууме. Выход 2,5 г (70%).

## Литература

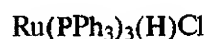
1. а) Hallman P. S., Stephenson T. A. e. a. // Inorg. Synth. 1970. V. 12. P. 237; C. A. 1971. V. 74. № 12, 60348g.
- б) Stephenson T. A. e. a. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. V. 28. № 4. P. 945.
2. Dictionary of Organometallic Compounds. London - N. Y. - Toronto: Chapman and Hall, 1984. V. 2. P. 1876. (Ru-00833).
3. Poddar R. K., Agarwala U. // Ind. J. Chem. 1971. V. 9. № 5. P. 477-479.

# ХЛОРО(ГИДРИДО)ТРИС(ТРИФЕНИЛФОСФИН)РУТЕНИЙ(II)



$$M = 924,402$$

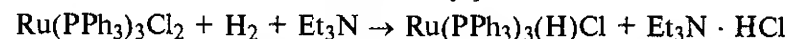
$$\text{Т. пл. } 218-220^\circ\text{C} [1]$$



Кристаллическое вещество пурпурного цвета (перекристаллизация из толуола). На воздухе медленно разлагается. Хорошо растворяется при комнатной температуре в хлороформе и метилхлориде; умеренно растворимо в бензоле и толуоле; не растворимо в этаноле, диэтиловом и петролейном эфирах. Образуется сольватированные комплексы с толуолом, диметиланилином, бензолом.

## Получение

### Способ 1 [1]



Этим методом получают  $\text{Ru(PPh}_3)_3(\text{H})\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ . Все операции проводят в атмосфере азота или водорода!

а) Через раствор 1,5 г  $\text{Ru(PPh}_3)_3\text{Cl}_2$  в 150 мл деаэрированного бензола, содержащего 1 моль экв ( $\sim 0,22$  мл) триэтиламина, при комнатной температуре пропускают водород. Первоначально красно-коричневый цвет раствора меняется через 3 ч на красно-фиолетовый, после чего обработку водородом продолжают еще 12-15 ч. Затем раствор фильтруют для удаления  $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ , а растворитель упаривают на ротационном испарителе до образования кристаллов  $\text{Ru(PPh}_3)_3(\text{H})\text{Cl}$ .

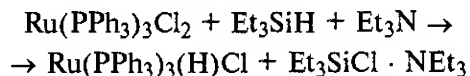
Если раствор перемещивался быстро, большая часть продукта осаждается вместе с гидроклоридом амина. В этом случае последний может быть удален при промывании вначале этанолом, а затем диэтиловым эфиром. Если оставить насыщенный красно-фиолетовый раствор на несколько дней, то образуются большие кристаллы  $\text{Ru(PPh}_3)_3(\text{H})\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  (пригодны для рентгенографии). Кристаллы собирают, несколько раз промывают деаэрированным свободным от пероксидов эфиром, затем сушат и хранят в вакууме. Выход 90%.

б) Описанный выше синтез может быть проведен в среде этанол-бензол (1:1) без использования амина. Для этого 0,7 г  $\text{Ru(PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ , 15 мл бензола и 15 мл этанола помещают в небольшой автоклав, нагнетают водород до 120 атм. Выдерживают реакционную массу при этих условиях в течение 8-12 ч. Затем открывают автоклав, собирают выпавший осадок, промывают и сушат, как описано выше. Выход количественный.

в) К раствору 1 г  $\text{Ru(PPh}_3)_3\text{Cl}_2$  в 125 мл бензола добавляют 0,2 г боргидрида натрия в 2 мл воды. Через кипящий раствор барботируют водород или азот; при этом цвет смеси становится красно-фиолетовым. Реакция заканчивается за 1 ч, раствор охлаждают, фильтруют для удаления  $\text{NaCl}$  и упаривают на ротационном испарителе. Последующую обработку проводят в соответствии с методом а). Выход  $\text{Ru(PPh}_3)_3(\text{H})\text{Cl}$  составляет 90%.

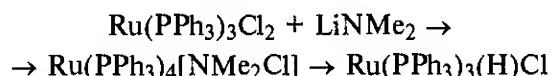


### Способ 2 [2]



Суспензию 1 г (1,04 ммоль)  $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ , 1,6 г (10 ммоль) триэтилсилана и 0,26 г (1 ммоль) трифенилфосфина в 10 мл деаэрированного бензола, содержащего 1 мл  $\text{Et}_3\text{N}$ , перемешивают 2 ч при комнатной температуре в атмосфере аргона. Образующиеся красно-фиолетовые кристаллы  $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3(\text{H})\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  отфильтровывают, промывают последовательно эфиром, гексаном, этанолом и сушат в вакууме. Выход 0,91 г (94%).

### Способ 3 [3]

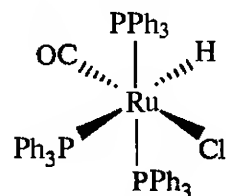


Гидридный фосфиновый комплекс с высоким выходом может быть получен через реакцию  $\beta$ -элиминирования из соответствующих амидов металлов.

### Литература

1. Hallman P. S., McGarvey B. R., Wilkinson G. // J. Chem. Soc. (A). 1968. № 12. P. 3143–3150.
2. Kono H., Wakao N., Nagai Y. // Chem. Lett. 1975. № 9. P. 955–956.
3. Diamond S. E., Mares F. // J. Organomet. Chem. 1977. V. 142. № 3. C55–C57.

### ХЛОРО(ГИДРИДО)ТРИС(ТРИФЕНИЛФОСФИН)КАРБОНИЛРУТЕНИЙ



$$M = 952,4125$$

Т. пл. 209–210 °C (на воздухе) [2]  
235–237 °C (запаян.  
капилляр в  $\text{N}_2$ )



Устойчивое на воздухе мелкокристаллическое вещество кремового цвета. Плохо растворимо в бензоле, почти нерастворимо в хлороформе и метилхлориде.

### Получение



Синтез проводят в конической колбе вместимостью 250 мл, снабженной обратным холодильником, патрубками для ввода

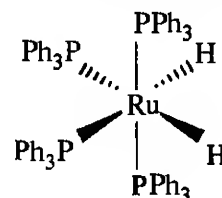
инертного газа и реагентов. Перемешивание осуществляется с помощью магнитной мешалки. Успех синтеза зависит от гомогенности реакционной массы, поэтому растворы всех реагентов вводятся быстро при интенсивном кипении смеси. Несоблюдение этого условия приводит к осаждению нерастворимых интермедиатов, загрязняющих продукт.

К кипящему раствору 0,79 г (3 ммоль) трифенилфосфина в 30 мл 2-метоксиэтанола быстро добавляют раствор 0,13 г (0,5 ммоль)  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в 10 мл 2-метоксиэтанола и 10 мл 40%-го водного раствора формальдегида. Смесь кипятят 5 мин с обратным холодильником и охлаждают. Образующийся осадок отфильтровывают, промывают водой и этанолом, а затем сушат при пониженном давлении. В результате получают 0,225 г (63%) микрокристаллов  $\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3(\text{H})\text{Cl}$ .

### Литература

1. Levinson J. J., Robinson S. D. // J. Chem. Soc. (A). 1970. V. 18. P. 2947–2954.
2. Dictionary of Organometallic Compounds. London – N. Y. – Toronto: Chapman and Hall. 1984. V. 2. P. 1877 (Ru-00846).

### ДИГИДРИДОТЕТРАКИС(ТРИФЕНИЛФОСФИН)РУТЕНИЙ



$$M = 1152,2478$$

Т. пл. 150 °C [5]  
180 °C (с разл.) [2]



Ярко-желтое кристаллическое вещество. В твердом состоянии умеренно стабильно на воздухе, в растворе легко окисляется. Комплекс незначительно растворим в бензоле, толуоле, ТГФ, ацетоне и может быть перекристаллизован из этих растворителей при пониженной температуре. Хранить под аргоном в темной посуде!

### Получение

#### Способ 1 [1]

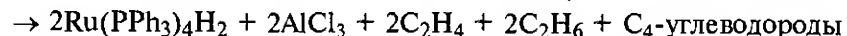


Синтез проводят в конической колбе вместимостью 250 мл, снабженной обратным холодильником, патрубками для ввода  $\text{N}_2$  и реагентов. Перемешивание осуществляется с помощью маг-

нитной мешалки. Успех синтеза зависит от гомогенности реакционной массы, поэтому все реагенты вводятся *быстро* в виде растворов при интенсивном кипении смеси. Несоблюдение этого условия приводит к осаждению нерастворимых интермедиатов, загрязняющих продукт.

К раствору 3,14 г (12 ммоль) трифенилфосфина в кипящем этаноле (120 мл) при интенсивном перемешивании приливают раствор 0,53 г (2 ммоль)  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в 20 мл горячего этанола. Затем порциями быстро добавляют раствор 0,38 г (10 ммоль) боргидрида натрия в 20 мл горячего этанола. В результате образуется желтый осадок, его отфильтровывают, промывают этанолом, водой и вновь этанолом, сушат при пониженном давлении. Выход микрокристаллов  $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_4\text{H}_2$  2,17 г (94%).

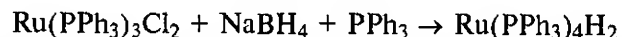
#### Способ 2 [2]



*Все операции проводят в атмосфере инертного газа!*

К суспензии 5 г  $\text{RuCl}_3$  и 25 г трифенилфосфина в 100 мл ТГФ при  $-20^\circ\text{C}$  добавляют 13,3 мл триэтилалюминия. Образующуюся смесь перемешивают при комнатной температуре до тех пор, пока не прекратится выделение светло-желтых кристаллов (~1 неделя). При этом наблюдается выделение этана, небольших количеств этилена и следов  $\text{C}_4$ -углеводородов. Кристаллы отфильтровывают, несколько раз промывают диэтиловым эфиром и *n*-гексаном. Выход 24%.

#### Способ 3 [3, 4]



*Водород взрыво- и пожароопасен. Синтез следует проводить в хорошо вентилируемом вытяжном шкафу. Под тягой не должно быть источников огня и искр.*

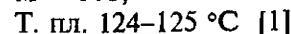
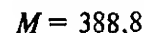
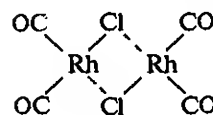
В круглодонную колбу вместимостью 250 мл, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником и трубкой для ввода газа, опущенной ниже уровня растворителя, помещают 60 мл бензола, 100 мл метанола и 6 г (22,9 ммоль) трифенилфосфина. Аппаратуру продувают водородом в течение 5 мин и добавляют 1 г (0,87 ммоль)  $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ , 1,5 г (0,04 ммоль) сухого тщательно измельченного  $\text{NaBH}_4$  предварительно делят на 5 порций и вносят в колбу в течение 20 мин при интенсивном перемешивании. Перемешивание продолжают 1 ч при комнатной температуре; при этом первоначально красный цвет раствора становится коричневым, а затем желтым, выпадают жел-

тые микрокристаллы  $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_4\text{H}_2$ . По окончании реакции добавляют 100 мл дегазированного метанола, реакционную смесь фильтруют под аргоном через стеклянный пористый фильтр. Осадок промывают метанолом и сушат в вакууме. Выход 1,02–1,08 г (85–90%).

#### Литература

1. Levinson J. J., Robinson S. D. // J. Chem. Soc. (A). 1970. № 18. P. 2947–2954.
2. Ito T., Kitazume Sh., Yamamoto A., Ikeda S. // J. Am. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 10. P. 3011–3016.
3. Young R., Wilkinson G. // Inorg. Synth. 1977. V. 17. P. 75–77.
4. Harris R. O., Hota N. K., Sadavoy L., Yuen J. M. C. // J. Organomet. Chem. 1973. V. 54. P. 259–264.
5. Dictionary of Organometallic Compounds. London – N. Y. – Toronto: Chapman and Hall. 1984. V. 2. P. 1879 (Ru-00861).

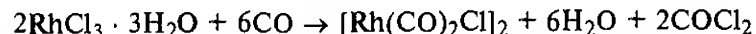
#### БИС(ХЛОРОДИКАРБОНИЛРОДИЙ) (ДИ(μ-ХЛОРО)БИС(ДИКАРБОНИЛРОДИЙ))



Оранжево-красные, устойчивые на сухом воздухе кристаллы. В присутствии влаги гидролизуются. Хорошо растворяются в большинстве органических растворителей ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), незначительно в петролейном эфире. Растворы неустойчивы на воздухе, разлагаются с образованием нерастворимого коричневого продукта. Комплекс рекомендуется хранить в холодильнике в атмосфере  $\text{CO}$ .

#### Получение

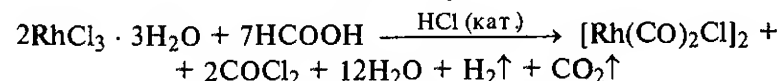
##### Способ 1 [1]



*Работа с CO должна проводиться в вытяжном шкафу!*

Сухой порошок  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  помещают на стеклянный пористый диск, расположенный в реакционной трубке. Нагревают до  $100^\circ\text{C}$  и медленно пропускают  $\text{CO}$  в течение 3–5 ч. Оранжевый продукт сублимируется в верхней части трубки. Выход  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  96%.

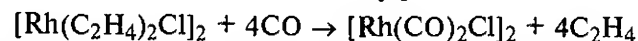
##### Способ 2 [2]



В минимальном объеме 10*M*  $\text{HCl}$  растворяют 1 г  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и добавляют 3 мл 10%-го раствора муравьиной кислоты в  $\text{HCl}$ .

Полученный раствор кипятят 3 ч, затем добавляют еще 4 мл смеси кислот и продолжают кипячение еще 4 ч. При этом первоначально красный цвет раствора становится желтым. Комплекс может быть выделен из реакционной смеси следующими методами: а) экстракцией из водного раствора диэтиловым эфиром с последующим удалением растворителя; б) упариванием желтого раствора досуха в вакуум-эксикаторе над  $P_2O_5$  или NaOH. Твердый осадок очищают либо возгонкой в аргоне при 120 °С, либо перекристаллизацией из *n*-гексана при -14 °С. Выход чистого продукта 95%.

### Способ 3 [1]

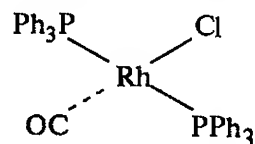


Монооксид углерода продувают при перемешивании через раствор 1 г (2,6 ммоль)  $[Rh(C_2H_4)_2Cl]_2$  в 30 мл эфира в течение 1 ч при комнатной температуре. Смесь фильтруют, фильтрат упаривают до 10 мл на ротаторном испарителе. Темно-красный продукт отфильтровывают при охлаждении раствора льдом. Выход 0,6 г (60%).

### Литература

1. McCleverty J. A., Wilkinson G. // Inorg. Synth. 1966. V. 8. P. 211-214; C. A. 1966. V. 65. № 12. 18134b.
2. Colton R., Farthing R. H., Knapp J. E. // Austral. J. Chem. 1970. V. 23. № 7. P. 1351-1358.

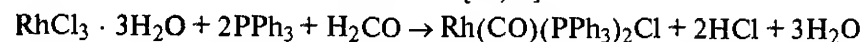
### транс-ХЛОРОБИС(ТРИФЕНИЛФОСФИН)КАРБОНИЛРОДИЙ(I)



Желтый устойчивый на воздухе кристаллический продукт. Умеренно растворим в бензоле.

### Получение

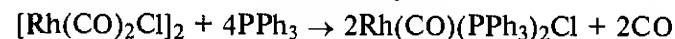
#### Способ 1 [1a, б]



Раствор 2 г (8 ммоль)  $RhCl_3 \cdot 3H_2O$  в этаноле (70 мл) медленно прибавляют к кипящему раствору 7,2 г (28 ммоль)  $PPh_3$  в 300 мл этанола. Когда раствор станет прозрачным, прибавляют 40%-й раствор формальдегида (10-20 мл); примерно через минуту рас-

твор желтеет. После охлаждения желтые кристаллы отфильтровывают и промывают этанолом и эфиром (2×50 мл). Выход 4,5 г (85%).

### Способ 2 [2]



К раствору 1,3 г (0,0034 моль)  $[Rh(CO)_2Cl]_2$  в 25 мл бензола прибавляют 3,49 г (0,0133 моль) трифенилфосфина в 25 мл бензола. При этом наблюдается выделение газа и изменение окраски раствора от оранжевой до желтой. Через 5 мин раствор упаривают до объема 25 мл и прибавляют 20 мл этанола. Выпавшие желтые кристаллы отделяют фильтрованием, промывают 30 мл сухого эфира и сушат на воздухе. Выход 4,04 г (88%).

### Способ 3 [3]



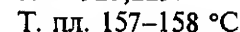
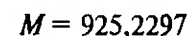
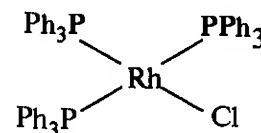
При пропускании CO через раствор 0,05 г  $Rh(PPh_3)_3Cl$  в 10 мл бензола цвет реакционной массы становится желтым. После удаления растворителя получают с количественным выходом кристаллы  $Rh(CO)(PPh_3)_2Cl$ .

### Литература

1. а) Evans D., Osborn J. A., Wilkinson G. // Inorg. Synth. 1962. V. 11. P. 99.  
б) Holah D. C., Hughes A. N., Hui B. C. // Can. J. Chem. 1972. V. 50. № 22. P. 3714-3718.
2. McCleverty J. A., Wilkinson G. // Inorg. Synth. 1966. V. 8. P. 214.
3. Osborn J. A., Jardine F. H., Young J. E., Wilkinson G. // J. Chem. Soc. (A). 1966. № 12. P. 1711-1732.

### ХЛОТРИС(ТРИФЕНИЛФОСФИН)РОДИЙ(I)

[КАТАЛИЗАТОР УИЛКИНСОНА]



Существуют две модификации  $Rh(PPh_3)_3Cl$  – красная и оранжевая, обладающие идентичными химическими и физическими свойствами. Довольно устойчивое на воздухе соединение. Растворяется в бензоле, толуоле, метиленхлориде; плохо растворяется в ацетоне, спиртах; не растворяется в циклогексане. В растворе комплекс поглощает  $O_2$ .

## Получение

### Способ 1 [1]



К раствору свежеперекристаллизованного 12 г (46 ммоль) трифенилфосфина в 350 мл горячего этанола в атмосфере аргона добавляют раствор 2 г (8 ммоль)  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в 70 мл горячего этанола. Смесь кипятят с обратным холодильником в течение 30 мин. Затем смесь фильтруют в горячем виде. Выделенные красные кристаллы промывают деаэрированным эфиром (50 мл) и сушат в вакууме. Выход  $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$  составляет 6,25 г (88%).

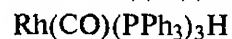
### Способ 2 [1]

При получении комплекса Уилкинсона этанол может быть заменен на абсолютированный ацетон. В этом случае раствор 0,1 г  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в 5 мл воды добавляют к горячему раствору 0,6 г трифенилфосфина в 25 мл ацетона. При кипячении образующейся смеси в течение нескольких минут выпадают оранжевые кристаллы комплекса. Избыток трифенилфосфина выделяют путем добавления к фильтрату воды. Через 2–3 дня из полученного раствора выпадают кристаллы  $\text{PPh}_3$ , их очищают перекристаллизацией из этанола.

## Литература

1. Osborn J. A., Jardine F. H., Young J. F., Wilkinson G. // J. Chem. Soc. (A). 1966. N 12. P. 1711–1732.

## ГИДРИДОТРИС(ТРИФЕНИЛФОСФИН)КАРБОНИЛРОДИЙ



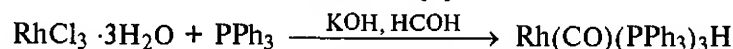
$$M = 918,795$$

Т. пл. 120–122 °С (на воздухе) [1]  
172–174 °С (запаянный капилляр в  $\text{N}_2$ )

Устойчивое на воздухе желтое мелкокристаллическое вещество. Растворяется в ароматических растворителях, хлороформе и метиленхлориде; не растворяется в воде, спирте и насыщенных углеводородах.

## Получение

### Способ 1 [1]



К интенсивно перемешиваемому кипящему раствору 2,62 г (10 ммоль) трифенилфосфина в 100 мл этанола приливают рас-

твор 0,26 г (1 ммоль)  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в 10 мл этанола. Через 15–20 с быстро прибавляют 40%-й раствор формальдегида (10 мл) и горячий раствор 0,8 г (14 ммоль)  $\text{KOH}$  в 20 мл этанола. Полученную смесь кипятят при перемешивании 10 мин, затем охлаждают до 30 °С. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают этанолом, водой и снова этанолом, затем гексаном и сушат в вакууме. Выход 0,85 г (40%).

### Способ 2 [2]

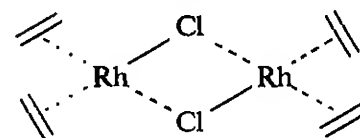
К перемешиваемому раствору 1,31 г  $\text{PPh}_3$  в 40 мл кипящего этанола быстро добавляют 13 г гидрата  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в 10 мл этанола, 5 мл водного формальдегида и 10 г  $\text{NaBH}_4$  в 10 мл этанола. Через 15 мин добавляют дополнительное количество этанольного раствора  $\text{NaBH}_4$  (10 г в 10 мл этанола). Смесь кипятят с обратным холодильником 15 мин. Затем охлаждают, фильтруют, осадок промывают водой, этанолом, *n*-гексаном. Целевой продукт (0,435 г) получают в виде микрокристаллов с выходом 95%.

## Литература

1. Ahmad N., Robinson S. D., Uttley M. F. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972. № 7. P. 843–847.
2. Levinson J. J., Robinson S. D. // J. Chem. Soc. (A). 1970. P. 2947–2954.

## ДИХЛОРОТЕТРАКИС(ЭТИЛЕН)ДИРОДИЙ(I)

[ДИ(μ-ХЛОРО)БИС(ДИЭТИЛЕН)РОДИЙ]



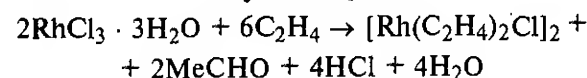
$$M = 388,931$$

Т. разл. 115 °С [3]



Оранжево-красный кристаллический продукт. Умеренно растворим в органических растворителях. Хорошо хранится в атмосфере этилена при 0–5 °С, при комнатной температуре постепенно темнеет.

## Получение [1, 2]



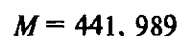
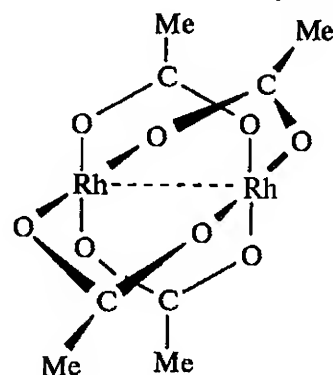
Раствор 10 г (37 ммоль)  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в 15 мл воды прибавляют к 250 мл метанола. Через полученную смесь при перемешивании пропускают этилен (работы ведут в вытяжном шкафу).

Через 8 ч отфильтровывают выпавшие кристаллы  $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ , промывают 30 мл метанола и сушат в вакууме. Выход 5 г (65%).

#### Литература

1. Cramer R. // Inorg. Synth. 1974. V. 15. P. 14.
2. Cramer R. // Inorg. Chem. 1962. V. 1. P. 722.
3. Dictionary of Organometallic Compounds. London - N. Y. - Toronto: Chapman and Hall, 1984. V. 2. P. 1670 (Rh-00057).

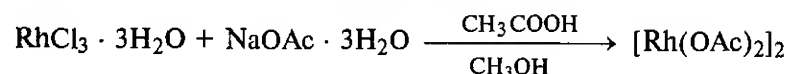
#### АЦЕТАТ РОДИЯ(II) [БИС(ДИАЦЕТАТОРОДИЙ)]



Изумрудно-зеленые кристаллы. Хорошо растворимы в воде, ТГФ, этаноле, ацетоне, уксусной кислоте, ацетонитриле, диметилсульфоксиде, нитрометане и триэтилфосфате; нерастворимы в эфире, бензоле, тетрахлориде углерода.

#### Получение

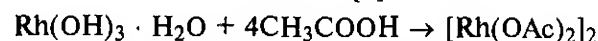
##### Способ 1 [1]



Раствор 5 г  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и 10 г  $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в 100 мл ледяной уксусной кислоты и 100 мл абсолютного этанола кипятят под аргоном в течение 1 ч, при этом первоначально красный цвет раствора становится зеленым. Затем реакционную массу охлаждают до комнатной температуры, отделяют выпавший зеленый осадок, растворяют его в 600 мл кипящего метанола и фильтруют. Фильтрат упаривают до 400 мл и оставляют на ночь в холодильнике. При этом образуются темно-зеленые кристаллы

метанольного аддукта. Кристаллы отделяют, а из маточного раствора получают дополнительное количество  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4 \cdot 2\text{MeOH}$  путем упаривания и последующего охлаждения. Метанол удаляют при нагревании аддукта в вакууме при 45 °С в течение 20 ч. Выход  $[\text{Rh}(\text{OAc})_2]_2$  составляет 3,2 г (76%).

##### Способ 2 [2]



Суспензию 10 г  $\text{Rh}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в 400 мл ледяной уксусной кислоты кипятят в течение 18 ч. В результате образуется зеленый раствор. Основную часть уксусной кислоты отгоняют на паровой бане, оставшуюся часть удаляют нагреванием осадка в течение 1 ч при 120 °С. Осадок экстрагируют кипящим ацетоном до тех пор, пока цвет экстракта станет голубовато-зеленым. Экстракт быстро пропускают через стеклянный пористый фильтр, упаривают на паровой бане до 1/3 первоначального объема и помещают на 18 ч в морозильную камеру холодильника.

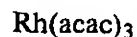
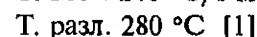
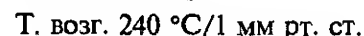
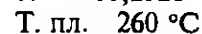
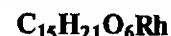
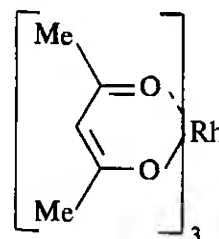
Образующиеся темно-зеленые кристаллы отделяют на фильтре, промывают небольшими порциями холодного ацетона и сушат при 110 °С. В результате получают ацетоновый аддукт  $[\text{Rh}(\text{OAc})_2\text{Me}_2\text{CO}]_2$ . Ацетон довольно быстро удаляется при комнатной температуре и почти мгновенно в сушильном шкафу. Выход 6,2 г (48%).

#### Литература

1. Legzdins P., Mitchell R. W., Rempel G. L. e. a. // J. Chem. Soc. (A). 1970. P. 3322-3326.
2. Johnson S. A., Hunt H. R., Neumann H. M. // Inorg. Chem. 1963. V. 2. № 5. P. 960-962.

#### АЦЕТИЛАЦЕТАНАТ РОДИЯ(III)

##### [ТРИС(АЦЕТИЛАЦЕТАНАТО)РОДИЙ(III)]



Оранжево-желтые пластинчатые кристаллы. Разлагаются с образованием родиевого зеркала. Нерастворимы в воде; слегка

растворимы в спирте и петролейном эфире; хорошо растворимы в бензоле и хлороформе. Устойчивы в кипящих разбавленных кислотах и 10%-м водном растворе NaOH.

### Получение

#### Способ 1 [1]

Раствор 0,1 г нитрата родия в 10 мл 0,2M азотной кислоты нейтрализуют 10%-м раствором бикарбоната натрия до pH = 4. При данной кислотности начинается отделение светло-желтого гидроксида. Добавляют 5 мл ацетилацетона и полученную смесь кипятят. Через несколько минут начинают выпадать оранжево-желтые кристаллы, pH смеси снижается. По истечении 30 мин устанавливают первоначальное значение pH и продолжают кипячение еще в течение 15 мин. После кристаллизации из водного раствора метанола получают 0,3 г (75%) ацетилацетоната родия.

#### Способ 2 [2]

К 5 мл воды прибавляют 5 мл раствора  $RhCl_3 \cdot 3H_2O$  с концентрацией металла 0,163 моль/л и 2,5 мл ацетилацетона, что составляет 10-кратный избыток относительно требуемой стехиометрии 1:3. Реакционную смесь нагревают в колбе с обратным холодильником на кипящей водяной бане в течение 10 мин. Затем через холодильник добавляют 0,7 мл 1M NaOH и выдерживают 10 мин, после чего вносят еще две порции по 0,5 мл 1M раствора NaOH с интервалом в 10 мин. В течение последующих 5 мин при интенсивном перемешивании в три приема добавляют рассчитанное количество 1M раствора NaOH, чтобы создать в реакционной среде pH = 9, и нагревают еще в течение 1 ч. Раствор с осадком быстро охлаждают, твердую фазу количественно переносят на стеклянный фильтр, тщательно промывают водой и сушат при 105 °C. Выход 70%.

### Литература

1. Dwyer F. P., Sargeson A. M. // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 4. P. 984-985.
2. Беляев А. В., Венедиктов А. Б., Федотов М. А., Храненко С. П. // Координационная химия. 1985. Т. 11. № 6. С. 794-804.

### ХЛОРИД ПАЛЛАДИЯ(II)

$PdCl_2$

$Cl_2Pd$

$M = 177,31$

Т. пл. 500 °C (с разл.) [2]

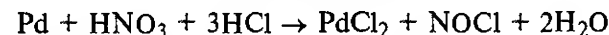
600 °C [1]

680 °C [3]

Порошок красно-бурого цвета. Растворяется в воде, хлороводородной кислоте и ацетоне. Рекомендуется хранить в запаянных стеклянных ампулах.

### Получение

#### Способ 1 [4]



Металлический палладий (2,5 г) выдерживают 1 ч в HCl (15-20 мл,  $\rho = 1,19$  г/см<sup>3</sup>). Затем металл переносят в колбу, приливают HCl (13 мл, чда.,  $\rho = 1,19$  г/см<sup>3</sup>) и HNO<sub>3</sub> (4,5 мл, чда.,  $\rho = 1,34$  г/см<sup>3</sup>), закрывают колбу стеклом и оставляют на несколько часов. Затем смесь при перемешивании нагревают на водяной бане до прекращения растворения металла, сливают в чашку и выпаривают на водяной бане, установив над чашкой воронку для предохранения раствора от пыли. После начала кристаллизации в раствор добавляют HCl (5 мл, чда.,  $\rho = 1,19$  г/см<sup>3</sup>) и при непрерывном помешивании упаривают досуха. Полученную влажную массу растирают и сушат на водяной бане. Сухой остаток растворяют в смеси 2 мл HCl ( $\rho = 1,19$  г/см<sup>3</sup>) и 18 мл воды, нагревают 1 ч. При неполном растворении осадка добавляют дополнительное количество хлороводородной кислоты и воды. Раствор фильтруют через бензольный фильтр, упаривают, предохраняя от пыли, и сушат на водяной бане, затем в сушильном шкафу при 100-120 °C, изредка растирая. Выход 4 г (100%).

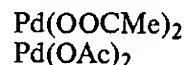
#### Способ 2 [1]

Безводную соль  $PdCl_2$  получают при пропускании хлора через смесь палладиевой губки с горячей хлороводородной кислотой при температуре темно-красного каления (не выше!). Реакцию проводят в фарфоровой лодочке, помещенной в кварцевую трубку. Раствор выпаривают досуха в кварцевой чашке при перемешивании, не допуская перегрева. Рекомендуется также использовать для упаривания роторный испаритель.

### Литература

1. Krutins J. // Z. Electrochem. 1938. Bd. 44. S. 537; C. A. 1938. V. 32, 8891<sup>2</sup>.
2. Г. Брауэр. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Мир. 1985. Т. 6. С. 1830.
3. Handbook of Chemistry and Physics. / Ed. by Robert C. Weast, Ph. D. Cleveland: CRC Press, 1973-1974, 54th edition, B-116.
4. Грушко Я. М. Вредные неорганические соединения в промышленных выбросах в атмосферу. Спр. Л.: Химия, 1987. 192 с.
4. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. Руководство по приготовлению неорганических реактивов и препаратов в лабораторных условиях. М.: Химия, 1974. 407 с.

# АЦЕТАТ ПАЛЛАДИЯ(II)

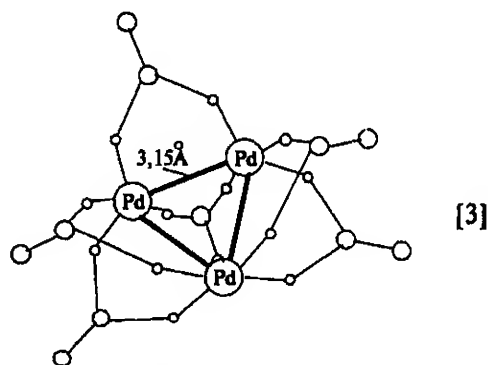


$$M = 224,489$$

Т. пл. 205 °С (с разл.) [1]

Оранжево-коричневые кристаллы, стабильны на воздухе. Растворяются в хлороформе, ацетоне, ацетонитриле и диэтиловом эфире. Нерастворимы в воде. При нагревании в спиртах ацетат палладия разлагается с образованием металлического палладия.

В бензольном растворе при 37 °С существует в виде тримера [1], при 80 °С – мономер.



$$M = 673,467$$

[3]



## Получение [1]

### Приготовление катализатора

Предварительно получают палладиевую губку [2]. Для этого 5,2 г металлического палладия растворяют в 80 мл воды, добавляют 40 мл водного раствора формиата натрия (11,6 г). Смесь нагревают при 80–90 °С в течение 5 мин. Затем при комнатной температуре медленно вносят 40 г гранул NaOH. Полученную палладиевую губку осторожно промывают водой до отрицательной пробы на хлорид-ионы (с помощью раствора  $\text{AgNO}_3$ ) и сушат в вакууме.

Осторожно кипятят в растворе ледяной уксусной и концентрированной азотной кислот (250 мл и 6 мл соответственно) 10 г готовой палладиевой губки, до прекращения выделения коричневых паров. Небольшое количество палладия должно остаться нерастворенным. В противном случае необходимо добавить до-

полнительное количество палладиевой губки и продолжить кипячение до исчезновения коричневых паров. Эта процедура необходима для предотвращения загрязнения продукта  $\text{PdNO}_2 \cdot \text{OAc}$ .

Кипящий коричневый раствор фильтруют и оставляют остывать, при этом большая часть  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  выпадает в виде кристаллов, которые промывают уксусной кислотой и водой и сушат на воздухе. Выход количественный.

## Литература

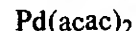
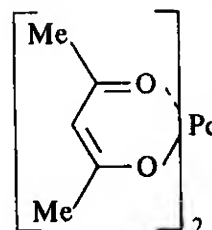
1. Stephenson T. A., Morehouse S. M., Powel A. R. e. a. // J. Chem. Soc. 1965. V. 6. P. 3632–3640.
2. Hosokawa T., Miyagi S., Shun-Ichi Murahashi, Sonoda A. // J. Org. Chem. 1978. V. 43. № 14. P. 2752–2757.
3. Губин С. П. Химия кластеров. М.: Наука. 1987. С. 133.

# АЦЕТИЛАЦЕТОНАТ ПАЛЛАДИЯ (БИС(АЦЕТИЛАЦЕТОНАТО)ПАЛЛАДИЙ)



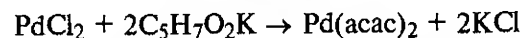
$$M = 304,6182$$

Т. пл. 132–205 °С (с разл.) [2]



Оранжево-желтые кристаллы, устойчивы на воздухе. Хорошо растворяются в бензоле и хлороформе. При нагревании спиртового раствора ацетилацетоната палладия до 60–70 °С происходит восстановление его до металлического палладия.

## Получение [1]



В конической колбе смешивают 1,299 г  $\text{PdCl}_2$  и 2–3 мл горячей воды. Затем при непрерывном перемешивании прибавляют 2 мл ацетилацетона, нейтрализованного 3 мл раствора KOH (1:3). Смесь подогревают (не выше 50 °С), при этом она постепенно приобретает соломенно-желтый цвет. После выпадения желтого осадка добавляют еще 1 мл ацетилацетона, нейтрализованного 1,5 мл KOH (1:3), и повторяют операцию подогрева раствора при непрерывном перемешивании.

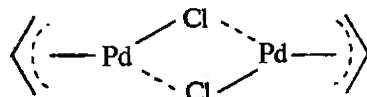


Желтый осадок отфильтровывают, промывают горячей водой и просушивают в сушильном шкафу при температуре 60–70 °С. Полученную массу растворяют в горячем бензоле, фильтруют. При последующем охлаждении бензольного раствора выпадает основная масса кристаллов  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  – 1,354 г. Упаривая фильтрат, выделяют дополнительное количество  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  – 0,15 г. Общий выход 76%.

#### Литература

1. Гринберг А. А., Симонова Л. К. // Ж. прикладной химии, 1953. Т. 26. № 8. С. 880–882.
2. Dictionary of Organometallic Compounds, London – N. Y. – Toronto: Chapman and Hall, 1984. V. 2. P. 1499 (Pd-00053).

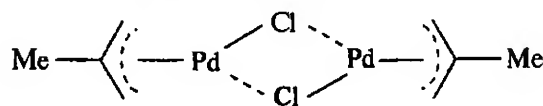
**БИС[( $\pi$ -АЛЛИЛ)ХЛОРОПАЛЛАДИЙ] (I)**  
**[ДИ( $\mu$ -ХЛОРО)-БИС( $\pi$ -АЛЛИЛ)ПАЛЛАДИЙ]**  
**БИС[( $\pi$ -МЕТАЛЛИЛ)ХЛОРОПАЛЛАДИЙ] (II)**  
**[ДИ( $\mu$ -ХЛОРО)-БИС( $\pi$ -МЕТАЛЛИЛ)ПАЛЛАДИЙ]**  
**БИС[( $\pi$ -КРОТИЛ)ХЛОРОПАЛЛАДИЙ] (III)**  
**[ДИ( $\mu$ -ХЛОРО)-БИС( $\pi$ -КРОТИЛ)ПАЛЛАДИЙ]**



$M = 365,851$   
 Т. пл. 158 °С (с разл.)

I

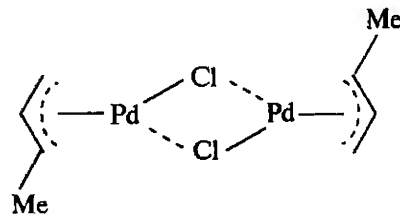
Бледно-желтые кристаллы



$M = 393,9046$   
 Т. пл. 166–168 °С  
 (с разл.)

II

Желтое кристаллическое вещество



$M = 393,9046$   
 Т. пл. 136–137 °С

III

#### Получение

Расчетное количество  $\text{PdCl}_2$  и  $\text{CaCl}_2$  (см. табл. 5) растворяют в метаноле (150 мл) и добавляют аллилхлорид (металлил-, кротилхлорид). Через полученный раствор в течение 30 мин пропускают монооксид углерода со скоростью 2–2,5 л/ч. Затем смесь разбавляют водой (1 л) и продукт экстрагируют эфиром (100 мл  $\times$  3). Экстракт сушат над сульфатом магния. Растворитель упаривают под вакуумом при комнатной температуре.

Таблица 5

Параметры получения бис( $\pi$ -аллильных) комплексов палладия

Аллилгалогенид		$\text{PdCl}_2$ , г	$\text{CaCl}_2$ , г	Выход продукта	
Формула	Масса, г			г	(%)
	29,7	17,7	11,1	12,65	(67,5)
	20,2	6,3	5,0	5,3	(76)
	10	4,44	2,8	4,8	(97,5)

#### Литература

1. Dent W. T., Long R., Wilkinson J. // J. Chem. Soc. 1964. № 5. P. 1585–1588.

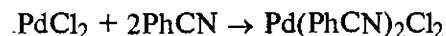
**ДИХЛОРОБИС(БЕНЗОНИТРИЛ)ПАЛЛАДИЙ(II)**



$M = 383,5524$

Оранжево-желтые кристаллы. Стабильны на воздухе. Растворяются в бензоле, хлороформе и ацетоне.

#### Получение



2 г  $\text{PdCl}_2$  растворяют в минимальном количестве бензонитрила (30–50 мл), нагревают до 100 °С. Через 20 мин образуется красный раствор, который фильтруют в горячем виде. Фильтрат выливают в петролейный эфир (40–60 °С). Образующийся осадок отфильтровывают и промывают петролейным эфиром. Выход дихлоробис(бензонитрил)палладия превышает 90%.

#### Литература

1. Karasch M. S., Seyler R. C., Mayo F. R. // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. № 4. P. 882–884.

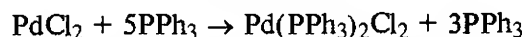


**ДИХЛОРОБИС(ТРИФЕНИЛФОСФИН)ПАЛЛАДИЙ**

$$M = 701,887$$

Т. пл. 350–270 °С (с разл.) [5]  
298–300 °С (с разл.) [1]

Желтый кристаллический порошок, устойчив на воздухе. Хорошо растворяется в хлороформе и метилхлориде, умеренно – в бензоле; не растворяется в воде, ацетоне, эфире, тетрахлориде углерода и гептане.

**Получение****Способ 1 [1]**

К расплавленному на водяной бане трифенилфосфину (Т. пл. 80 °С) медленно добавляют  $\text{PdCl}_2$ . После окончания прибавления смесь продолжают перемешивать 5–10 мин, затем охлаждают, экстрагируют хлороформом, экстракт обрабатывают гептаном. Полученный таким образом желтый осадок  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  отделяют на фильтре и промывают гептаном.

**Способ 2 [2]**

Раствор 3,5 г  $\text{PdCl}_2$  в смеси 0,5 мл концентрированной  $\text{HCl}$  и 150 мл воды медленно добавляют при перемешивании к теплomu (30–35 °С) раствору 9 г трифенилфосфина в 300 мл этанола. Смесь выдерживают при перемешивании при 60 °С в течение 3 ч, при этом выпадает желтый осадок, который отфильтровывают и промывают на фильтре порциями по 100 мл теплой воды, спирта и эфира. Выход продукта 11,5 г. Можно дополнительно очистить переосаждением гексаном из раствора в хлороформе.

**Способ 3 [3]**

К раствору 8,5 г (0,20 моль) хлорида лития и 17,7 г (0,10 моль) хлорида палладия в 150 мл метанола добавляют 55 г (0,21 моль) трифенилфосфина. Смесь при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 1 ч. При последующем охлаждении образуется желтый продукт, который отделяют фильтрацией, промывают 50 мл метанола и сушат на воздухе. Выход составляет 6,69 г (95%).

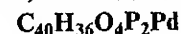
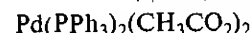
**Способ 4 [4]**

Суспензию  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$  (5 г, 17 ммоль) и  $\text{PPh}_3$  (9,18 г, 35 ммоль) в 500 мл 96%-го этанола встряхивают в течение 12 ч в

закрытой колбе. Первоначально красный цвет суспензии постепенно меняется на желтый. Выпавший осадок отделяют, промывают водой, спиртом и небольшим количеством эфира. Выход 11,35 г (95%). Для очистки переосаждают из хлороформа петролевым эфиром.

**Литература**

1. *Tayim H. A., Bouldoukian A., Awad F.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. V. 32. № 12. P. 3799–3803.
2. *Itatani H., Bailar J. C., Jr.* // J. Am. Oil Chemist's Soc. 1967. V. 44. № 2. P. 147–151; C. A. 1967. V. 67. № 1. 2663a.
3. *Heck R. F.* Palladium Reagents in Organic Syntheses. N. Y.: Academic Press, 1985. P. 18.
4. *Mann F. G., Purdie D.* // J. Chem. Soc. (London) 1935. P. 1549; C. A. 1936. V. 30. № 6. 1680<sup>3</sup>. *Брайер Г.* Руководство по неорганическому синтезу. М.: Мир. 1985. Т. 6. С. 2122.
5. *Fieser M., Fieser L. F.* Reagents for Organic Syntheses. V. 3. N. Y. etc. Wiley – Interscience, 1967–83. P. 81.

**ДИАЦЕТАТОБИС(ТРИФЕНИЛФОСФИН)ПАЛЛАДИЙ**

$$M = 749,09$$

Т. пл. 135–136 °С [1]  
118–120 °С [2]

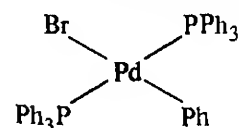
Желтые кристаллы, умеренно растворимые в холодных растворителях. При нагревании в бензоле раствор быстро становится красным, затем коричневым и выпадает металлический палладий.

**Получение**

0,04 г диацетата палладия в бензоле обрабатывают избытком  $\text{PPh}_3$  (0,07 г) в бензоле. К полученному бледно-желтому раствору добавляют петролеинный эфир (60–80 °С) и медленно встряхивают. При этом образуются лимонно-желтые кристаллы  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ . Их промывают петролевым эфиром и сушат в вакууме (40 °С).

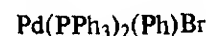
**Литература**

1. *Stephenson T. A., Morehouse S. M., Powel A. R. e. a.* // J. Chem. Soc. 1965. № 6. P. 3632–3640.
2. Dictionary of Organometallic Compounds. 1984. V. 2. P. 1535 (Pd-00286).

**БРОМО(ФЕНИЛ)БИС(ТРИФЕНИЛФОСФИН)ПАЛЛАДИЙ**

$$M = 788,01$$

Т. пл. 216–220 °С (с разл.) [1]  
178–180 °С [2]



Бесцветные стабильные на воздухе кристаллы. Хорошо растворяются в бензоле, метилхлориде, гексане.

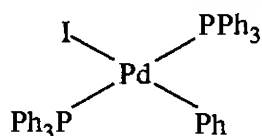
### Получение

#### Способ 1 [1]

Смесь 2,2 г  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  и 1 г бромбензола в 15 мл бензола нагревают при 80 °С в течение ночи в закрытой толстостенной полимерной колбе в атмосфере азота. После охлаждения до комнатной температуры бензол удаляют под вакуумом, образующийся твердый осадок растирают в порошок с эфиром. Затем эфир удаляют; продукт перекристаллизовывают из смеси метилхлорид-гексан. Выход составляет 95%.

Аналогично с высоким выходом получают следующие комплексы.

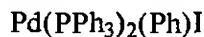
#### ИОДО(ФЕНИЛ)БИС(ТРИФЕНИЛФОСФИН)ПАЛЛАДИЙ



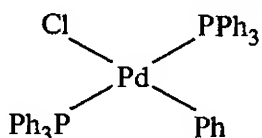
$$M = 834,991$$

$$T. \text{пл. } 180-182^\circ\text{C} [2]$$

$$171-186^\circ\text{C} (\text{с разл.}) [3]$$



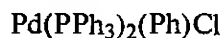
#### ХЛОРО(ФЕНИЛ)БИС(ТРИФЕНИЛФОСФИН)ПАЛЛАДИЙ



$$M = 743,5395$$

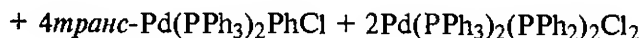
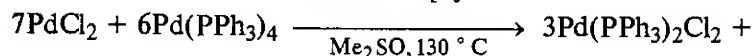
$$T. \text{пл. } 240-243^\circ\text{C} (\text{с разл.}) [2]$$

$$240,5^\circ\text{C} [4]$$



Бесцветные иглы. Образуются при кипячении с обратным холодильником в хлорбензоле без растворителя. С растворителем  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  разлагается при 135 °С [1].

#### Способ 2 [4]



II

III

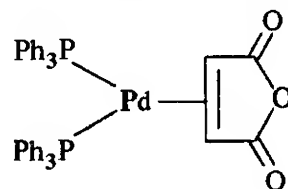
Получается при быстром добавлении  $\text{PdCl}_2$  к насыщенному раствору  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  в атмосфере  $\text{N}_2$ . Из смеси продукт II (вместе

с III) экстрагируют бензолом. Продукт II перекристаллизовывают из смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ — $\text{CH}_3\text{OH}$ . Получают бесцветные иглы с  $T. \text{пл. } 240,5^\circ\text{C}$ .

### Литература

1. Fitton P., Rick E. A. // J. Organomet. Chem. 1971. V. 28. № 2. P. 287-291.
2. Garrou P. E., Heck R. F. // J. Am. Chem. Soc. 1976. V. 98. № 14. P. 4115-4127.
3. Fitton P., Johnson M. P., McKeon J. E. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1968. P. 6. РЖХим. 1968. Т. 19, В112.
4. Coulson D. R. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1968. № 23. P. 1530-1531. РЖХим. 1969. N 15, В160. С. А. 1969. V. 70. N 9, 37907х.

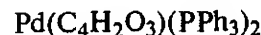
### БИС(ТРИФЕНИЛФОСФИН)(МАЛЕИНОВЫЙ АНГИДРИД)ПАЛЛАДИЙ(0)



$$M = 729,039$$

$$T. \text{пл. } 147-151^\circ\text{C} (\text{с разл.}) [2]$$

$$180-213^\circ\text{C} (\text{с разл.}) [1]$$



Кристаллы, стабильные на воздухе.

### Получение

#### Способ 1 [1]

При взаимодействии  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , суспендированного в бензоле, с малеиновым ангидридом образуется комплекс  $\text{Pd}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3)(\text{PPh}_3)_2$  с выходом 70%. Использование в качестве растворителя ТГФ позволяет увеличить выход продукта до 86%.

#### Способ 2 [1, 3]

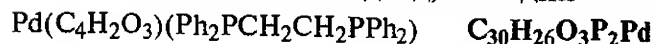
В патенте [3] предложен несколько модифицированный метод Такахашии С. Раствор 4,92 г (50 ммоль) малеинового ангидрида в 90 мл бензола добавляют к раствору 51,1 г (44,2 ммоль) тетраakis(трифенилфосфин)палладия, растворенного в 1000 мл бензола в атмосфере азота. Полученную смесь встряхивают в течение 2 мин. Бензол отгоняют на ротаторном испарителе, остаток экстрагируют 400 мл эфира. Нерастворившуюся часть промывают ацетоном (20 мл × 3). Остаток сушат. Получают 24,6 г продукта.

### Литература

1. Takahashi S., Hagihara N. // J. Chem. Soc. Japan (Pure Chem. Sect.). 1967. V. 88. № 12. P. 1306-1340; С. А. 1968. V. 69. № 7, 27514г.

2. *Fitton P.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1968. P. 4-6; C. A. 1968. V. 68. № 11, 49718h.
3. *Coulson D. R.* Pat. US 3 760016 (1973). C. A. 1974. V. 80. № 12, 60796a.

**[1,2-БИС(ДИФЕНИЛФОСФИНО)ЭТАН](МАЛЕИНОВЫЙ АНГИДРИД)ПАЛЛАДИЙ**



$$M = 602,8816$$

Т. пл. 207-210 °С (с разл.) [1]

**Получение [1]**

Нагреванием  $\text{Pd}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3)(\text{PPh}_3)_2$  с бис(дифенилфосфино)-этаном получают комплекс  $\text{Pd}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3)(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$  с выходом 44%.

**Литература**

1. *Takahashi S., Hagihara N.* // J. Chem. Soc. Japan (Pure Chem. Sect.). 1967. V. 88. № 12. P. 1306-1340; C. A. 1968. V. 69. № 7, 27514g.

**БИС[1,2-БИС(ДИФЕНИЛФОСФИНО)ЭТАН]ПАЛЛАДИЙ**



$$M = 903,2472$$

Т. пл. 234 °С [1]

Желтое вещество, чувствительное к воздействию воздуха, хранится в инертной атмосфере.

**Получение**

**Способ 1 [1]**

$\text{PdBr}_2$  (1 моль экв) и бис(дифенилфосфино)этан (2 моль экв) растворяют в ацетоне ( $10^{-4}M$ ), разбавляют водой (1:1). Затем в атмосфере инертного газа при перемешивании по каплям добавляют концентрированный водный раствор боргидрида натрия (3 моль экв). При этом выделяется водород, а продукт выпадает в осадок. Перекристаллизацию проводят из смеси бензол-этанол. Выход целевого продукта составляет 68%.

**Способ 2 [2]**

$\text{Pd}(\text{ДИФОС})_2$  получают восстановлением  $\text{PdCl}_2$  и бис(дифенилфосфино)этана в диметилсульфоксиде при действии  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Эта методика подробно описана для  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  [3].

**Литература**

1. *Chatt J., Hart F. A., Watson H. R.* // J. Chem. Soc. 1962. P. 2537-2542.
2. *Trost B. M., Runge T. R., Jugheim L. N.* // J. Am. Chem. Soc. 1980. V. 102. № 8. P. 2840-2841.
3. *Coulson D. R.* // Inorg. Synth. 1972. V. 13. P. 121-124.

**ТЕТРАКИС(ТРИФЕНИЛФОСФИН)ПАЛЛАДИЙ(0)**



$$M = 1155,561$$

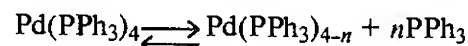
Т. пл. 100-105 °С (с разл.) [2]

116 °С (с разл.) [1]

190-195 °С (с разл.) [7]

195-197 °С (с разл.) [5]

Желтый кристаллический порошок. Весьма устойчив на воздухе, хранить следует в атмосфере инертного газа. Умеренно растворяется в бензоле, метиленхлориде и хлороформе; плохо растворяется в тетрагидрофуране, ацетоне, ацетонитриле; не растворяется в углеводородах. В бензоле комплекс диссоциирует:



В присутствии примесей щелочного характера быстро разлагается до металлического палладия.

**Получение**

**Способ 1 [1]**

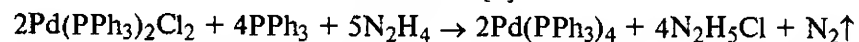
Смесь 17,72 г (0,10 моль)  $\text{PdCl}_2$ , 131 г (0,50 моль)  $\text{PPh}_3$  и 1200 мл диметилсульфоксида помещают в одногорлую колбу вместимостью 2 л, снабженную магнитной мешалкой и двойным переходником, один конец которого закрыт резиновой прокладкой, а другой соединен с системой инертного газа. Систему заполняют аргоном (предусмотрен сброс давления через ртутный барботер).

Реакционную массу нагревают до 140 °С при перемешивании на масляной бане до полного растворения. После этого баню убирают и раствор интенсивно перемешивают еще 15 мин. С помощью шприца быстро (~1 мин) добавляют гидразингидрат. Наблюдается энергичное выделение азота.

Образующийся темный раствор быстро охлаждают на водяной бане; при 125 °С начинается кристаллизация. Дальнейшее охлаждение ведут без применения внешних охлаждающих агентов. Охладив смесь до комнатной температуры, ее фильтруют через крупнопористый стеклянный фильтр. Осадок промывают

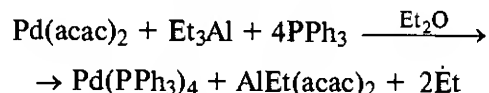
этанолом (50 мл × 2) и эфиром (50 мл × 2). Продукт сушат в токе аргона в течение ночи. Масса полученного желтого кристаллического продукта составляет 103,5–108,5 г (90–94%).

#### Способ 2 [7]



К суспензии 0,7 г (1 ммоль) *транс*-дихлоробис(трифенилфосфин)палладия в 30 мл этанола и 0,52 г (2 ммоль) трифенилфосфина при 40 °С при постоянном перемешивании добавляют 2 мл безводного гидразина. Кремовый цвет образовавшейся суспензии медленно переходит в светло-зеленый. Через 45 мин перемешивание прекращают. Смесь охлаждают. Получают 0,9 г (80%)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , выделенного в азоте. Т. пл. 190–195 °С (с разлож.).

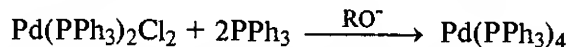
#### Способ 3 [8]



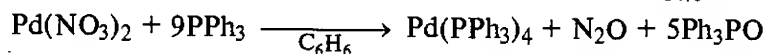
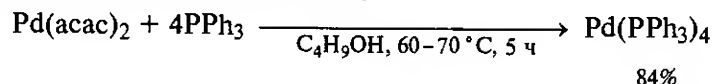
Раствор 0,92 г (3 ммоль)  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  и 3,2 г (12 ммоль)  $\text{PPh}_3$  в 15 мл эфира охлаждают до 0 °С. Добавляют 7 мл 10%-го раствора триэтилалюминия в гексане и смесь перемешивают в течение 3 ч. Затем отделяют желтый осадок, промывают его эфиром. Выход  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  составляет 3,1 г (90%).

#### Другие способы

В синтетической практике используют метод восстановления  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  с помощью боргидрида натрия [4], алкоксидов щелочных металлов [5]:



В качестве исходных соединений могут быть также использованы  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  [6] и  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  [3]:



#### Литература

1. Coulson D. R. Inorg. Synth. 1972. V. 13. P. 121–124.
2. Dictionary of Organometallic Compounds. London – N. Y. – Toronto: Chapman and Hall, 1984. V. 2. P. 1543–1544 (Pd-00341).

3. Malatesta L., Angoletta M. // J. Chem. Soc. 1957. № 3. P. 1186–1188.

4. Chat J., Hart F. A., Watson H. R. Ibid. 1962. P. 2537.

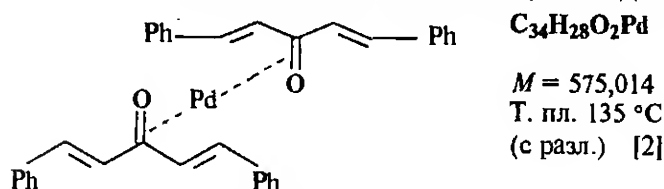
5. Roffia P., Gregorio G., Conti F., Pregaglia G. F. // J. Molecular Catalysis. 1977. V. 2. № 3. P. 191–201.

6. Miyamoto S. Pat. Japan Kokai 72 18836; C. A. 1972. V. 77. № 23. 152359b.

7. Greaves E. O., Lock C. E. L., Maitlis P. M. // Can. J. Chem. 1968. V. 46. № 24. P. 3879–3891.

8. Wilke G., Müller E. W., Kröner M. e. a. (Studiengesellschaft Kohle m.b.H.). Pat. Fr. 1 320729 (1963). C. A. 1963. V. 59. № 12. 14026 c.

#### БИС(ДИБЕНЗИЛИДЕНАЦЕТОН)ПАЛЛАДИЙ(0)



Коричневые кристаллы. Обладают большей стабильностью на воздухе по сравнению с  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ .

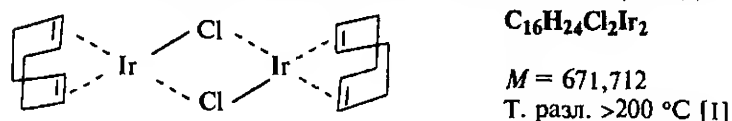
#### Получение

Насыщенный водный раствор ацетата натрия (3 моль экв) добавляют к смеси тетрахлорпалладата натрия и дибензилиден-ацетона (3 моль экв) в горячем метаноле (систему предварительно заполнить инертным газом!). Последующее охлаждение реакционной массы приводит к образованию коричневых кристаллов бис(дибензилиденацетон)палладия. Осадок отделяют фильтрацией под аргоном (азотом), промывают водой и ацетоном, сушат в токе инертного газа. Выход более 50%.

#### Литература

1. a) Takahashi Y., Ito T., Sakai S., Ishii Y. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1970. P. 1065–1066; C. A. 1970. V. 73. № 21, 109886b;  
b) Heck R. F. Palladium Reagents in Organic Syntheses. London – N. Y. – Toronto: Academic Press 1985. P. 3.
2. Dictionary of Organometallic Compounds. London – N. Y. – Toronto: Chapman and Hall. 1984. V. 2. P. 1530 (Pd-00253).

#### БИС(ХЛОРО(1,5-ЦИКЛООКТАДИЕН)ИРИДИЙ) (ДИ(μ-ХЛОРО)-БИС((1,5-ЦИКЛООКТАДИЕН)ИРИДИЙ)



Оранжевые кристаллы, хорошо растворимы в бензоле, хлороформе.

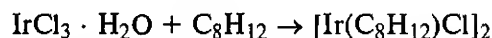
## Получение

### Способ 1 [1]



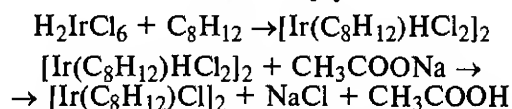
К смеси 560 мг  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 6 мл воды и 12 мл этанола добавляют 1 мл циклоокта-1,5-диена и кипятят с обратным холодильником в течение 8–12 ч. Выпавшие оранжево-красные кристаллы промывают при 0 °С метанолом и сушат в высоком вакууме при комнатной температуре. Выход бис[хлоро(1,5-циклооктадиен)иридия] составляет 150 мг (45%). Для очистки довольно нестабильного комплекса его быстро растворяют в минимальном объеме  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , осадок отфильтровывают, фильтрат быстро упаривают при высоком вакууме.

### Способ 2 [2]\*



5 г гидрата трихлорида иридия (55,16% Ir), 50 мл гидрохинона и 5 мл циклоокта-1,5-диена кипятят в 180 мл смеси этанола с водой (2:1), которую предварительно деаэрируют в течение 30 мин в интенсивном токе  $\text{N}_2$ . Через 4 ч кипячение прекращают, из реакционной колбы отгоняют 100 мл растворителя, что вызывает образование желто-оранжевых кристаллов. Затем содержимое колбы охлаждают, осадок отфильтровывают, осторожно промывают холодным метанолом (3×10 мл) и сушат в вакууме. Выход  $[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2\text{Cl}]_2$  составляет 3,05 г (59%).

### Способ 3 [3]



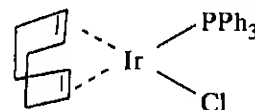
Авторы предлагают синтез из  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$  и циклооктадиена в кипящем изопропанол с последующим удалением HCl из образующегося  $[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{HCl}]_2$  с помощью ацетата натрия. Выход  $[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}]_2$  составляет 91%.

## Литература

1. Winkhaus G., Singer H. // Chem. Ber. 1966. Bd. 99. S. 3610–3618.
2. Bezman S. A., Bird P. H., Fraser A. R., Osborn J. A. // Inorg. Chem. 1980. V. 19. № 12. P. 3755–3763.
3. Crabtree R. H., Morris G. E. // J. Organomet. Chem. 1977. V. 135. № 3. P. 395–403.

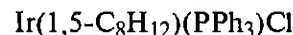
\*Авторы [2] отмечают, что данный метод является модификацией предыдущего.

## ХЛОРО(ТРИФЕНИЛФОСФИН)(1,5-ЦИКЛООКТАДИЕН)ИРИДИЙ



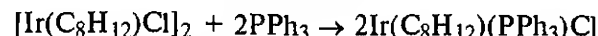
$$M = 598,146$$

Т. пл. 175–178 °С (с разл.) [1]



Оранжево-красные кристаллы, в течение нескольких часов могут храниться на воздухе.

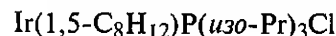
## Получение



К раствору 95 мг  $[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}]_2$  в 10 мл смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ –петролейный эфир (40 °С) (1:3) добавляют 74 мг трифенилфосфина. Реакционную массу перемешивают при комнатной температуре 1 ч, затем отгоняют 1/3 объема растворителя. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают и дважды перекристаллизовывают из смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ –петролейный эфир (50–70 °С) в соотношении 1:1. Выход целевого продукта составляет 110 г (65%).

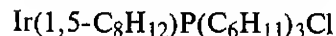
Аналогичным образом могут быть получены [2] следующие комплексы.

## ХЛОРО(ТРИИЗОПРОПИЛФОСФИН)(1,5-ЦИКЛООКТАДИЕН)ИРИДИЙ



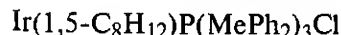
$$M = 496,0944$$

## ХЛОРО(ТРИЦИКЛОГЕКСИЛФОСФИН)(1,5-ЦИКЛООКТАДИЕН)ИРИДИЙ



$$M = 616,2882$$

## ХЛОРО[ТРИС(МЕТИЛБИФЕНИЛ)ФОСФИН](1,5-ЦИКЛООКТАДИЕН)ИРИДИЙ



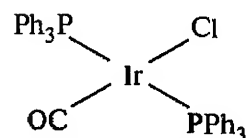
$$M = 874,5666$$

## Литература

1. Winkhaus G., Singer H. // Chem. Ber. 1966. Bd. 99. S. 3610–3618.
2. Crabtree R. H., Morris G. E. // J. Organomet. Chem. 1977. V. 135. № 3. P. 395–403.

**транс-ХЛОРОБИС(ТРИФЕНИЛФОСФИН)КАРБОНИЛИРИДИЙ(I)**

[КОМПЛЕКС ВАСКА]



$$M = 780,2644$$

Т. пл. 323–325 °С (с разл.) [1]

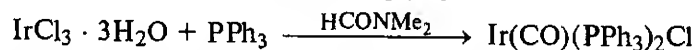
327–328 °С [4]



Ярко-желтое, устойчивое на воздухе кристаллическое вещество. Растворяется в бензоле и хлороформе; не растворяется в спиртах. В растворах реагирует с кислородом с образованием  $\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{O}_2)\text{Cl}$ , который при нагревании в вакууме в течение 12 ч при 100 °С вновь превращается в исходный  $\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ .

**Получение**

*Способ 1* [2, 3]



В круглодонную колбу вместимостью 250 мл помещают 3,52 г (10 ммоль)  $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 13,1 г (50 ммоль) трифенилфосфина и 150 мл диметилформамида. Смесь кипятят с обратным холодильником в течение 12 ч. Образующийся красно-коричневый раствор фильтруют в горячем виде; к фильтрату при перемешивании быстро прибавляют 300 мл теплого метанола. Затем смесь охлаждают в бане со льдом. Выпавшие в осадок желтые кристаллы отфильтровывают, промывают холодным метанолом и сушат в вакууме. Выход целевого продукта составляет 6,8–7 г (87–90%).

*Способ 2* [1, 3]

Комплекс Вaska может быть получен из  $\text{IrCl}_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_3$ , трифенилфосфина и следующих спиртов: (2-метоксиэтокси)этанола, этиленгликоля, диэтилэтиленгликоля и триэтиленгликоля. Выход комплекса составляет 75–86%.

**Литература**

1. Vaska L., DiLusio J. W. // J. Am. Chem. Soc. 1961. V. 83. № 12. P. 2784–2785.
2. Collman J. P., Kang J. W. // Ibid. 1967. V. 89. № 4. P. 844–851.
3. Collman J. P., Sears C. T., Kubota M. // Inorg. Synth. 1968. V. 11. P. 101–104.
4. Dictionary of Organometallic Compounds. London – N. Y. – Toronto: Chapman and Hall, 1984. V. 1. P. 1184 (Ir-00165).

**ТРИГИДРИДОТРИС(ТРИФЕНИЛФОСФИН)ИРИДИЙ**



$$M = 982,1149$$

Фас(цис)-форма:

Т. пл. 233–235 °С (с разл. в вак.)

208–218 °С (запаян в  $\text{N}_2$ )

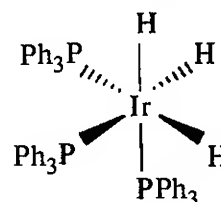
168–171 °С (на воздухе)

Мер(транс)-форма:

Т. пл. 225–227 °С (с разл. в вак.)

228–230 °С (запаян в  $\text{N}_2$ )

192–193 °С (на воздухе)



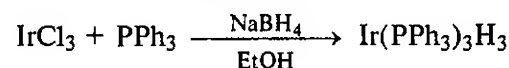
Фас(цис)-форма – белые микрокристаллы или кристаллы кубической формы. Перекристаллизовывают из смеси бензол – метанол.

Мер(транс)-форма – белые игольчатые кристаллы, перекристаллизовывают из ТГФ.

В растворах изомеризуются, образуя смесь цис- и транс-форм.

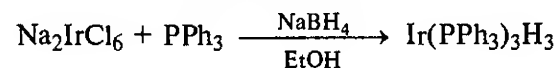
**Получение**

*Способ 1* [1]



Смесь 1,5 г  $\text{IrCl}_3$ , 5,2 г трифенилфосфина и 30 мл этанола кипятят при перемешивании в течение 20 мин. Затем добавляют 0,6 г боргидрида натрия и кипятят еще 3 ч. После этого реакционную массу охлаждают, твердый продукт промывают горячим петролевым эфиром (Т. кип. 60–80 °С) и экстрагируют бензолом. В результате получают растворимую фракцию, обогащенную транс-изомером. Затем обе фракции перекристаллизовывают из ТГФ, получая соответственно кубические кристаллы цис-тригидридо-трис(трифенилфосфин)иридия с Т. пл. 233–235 °С и игольчатые кристаллы транс-изомера с Т. пл. 225–227 °С.

*Способ 2* [2, 3]



Синтез проводят в конической колбе вместимостью 250 мл, снабженной обратным холодильником, патрубками для ввода  $\text{N}_2$

и реагентов. Перемешивание осуществляется с помощью магнитной мешалки. Успех синтеза зависит от гомогенности реакционной массы, поэтому растворы всех реагентов вводятся быстро при интенсивном кипении смеси. Несоблюдение этого условия приводит к осаждению нерастворимых интермедиатов, загрязняющих продукт.

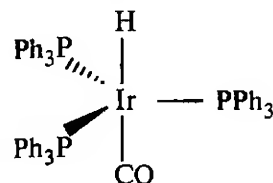
1,68 г (3,0 ммоль) гексахлориридата натрия растворяют при легком нагреве в 30 мл этанола, полученную смесь фильтруют. Фильтрат и раствор 0,6 г боргидрида натрия в 60 мл этанола быстро приливают к кипящему раствору 6,3 г (24 ммоль) трифенилфосфина в 240 мл этанола. При этом наблюдается сильное вспенивание и выделение водорода! Реакционную массу кипятят в течение 15 мин, затем охлаждают до 55 °С и фильтруют (при -50 °С). Фильтрат оставляют для последующего выделения *цис*-изомера. Осадок, содержащий в основном *транс*-изомер, промывают последовательно этанолом (55 °С), водой, этанолом и гексаном; сушат при пониженном давлении. Для удаления следов *цис*-изомера комплекс кипятят в малом объеме этанола, затем полученную суспензию фильтруют в горячем виде. Микрокристаллы чистого *транс*-изомера сушат в вакууме, выход составляет 1,04 г (36%). Т. пл. 192–193 °С (на воздухе), 228–230 °С (под N<sub>2</sub>). При дальнейшей перекристаллизации *транс*-Ir(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>H<sub>3</sub> из смеси бензол–метанол образуется бензольный аддукт (1:1).

*цис*-Ir(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>H<sub>3</sub> выделяют из фильтрата, образующегося при получении *транс*-изомера. Для этого фильтрат упаривают при пониженном давлении, осадок промывают этанолом, водой и вновь этанолом, затем несколько раз горячим гексаном и сушат в вакууме. Полученный *цис*-изомер практически не содержит *транс*-изомера, выход составляет 1,31 г (45%). При дополнительной очистке путем перекристаллизации из смеси бензол–метанол образуются белые микрокристаллы чистого *цис*-тригидротрис(трифенилфосфин)иридия с Т. пл. 168–171 °С (на воздухе), 208–218 °С (под аргоном).

#### Литература

1. Chatt J., Coffey R. S., Shaw B. L. // J. Chem. Soc. 1965. № 12. P. 7391–7405.
2. Ahmad N., Robinson S. D., Uttley M. F. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972. № 7. P. 843–847.
3. Levinson J. J., Robinson S. D. // J. Chem. Soc. (A). 1970. № 18. P. 2947–2954.

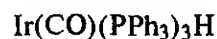
#### ГИДРИДОТРИС(ТРИФЕНИЛФОСФИН)КАРБОНИЛИРИДИЙ



$$M = 1008,1095$$

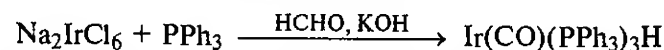
Т. пл. 166–167 °С (на воздухе)

216–218 °С (под N<sub>2</sub>)



#### Получение

Способ 1 [1, 2]



Синтез проводят в конической колбе вместимостью 250 мл, снабженной обратным холодильником, патрубками для ввода N<sub>2</sub> и реагентов. Перемешивание осуществляется с помощью магнитной мешалки. Успех синтеза зависит от гомогенности реакционной массы, поэтому растворы всех реагентов вводятся быстро при интенсивном кипении смеси. Несоблюдение этого условия приводит к осаждению нерастворимых интермедиатов, загрязняющих продукт.

К кипящему раствору 2,37 г (9,0 ммоль) трифенилфосфина в 90 мл 2-метоксиэтанола при интенсивном перемешивании быстро добавляют раствор 0,84 г (1,5 ммоль) гексахлориридата натрия в 30 мл теплого 2-метоксиэтанола, 15 мл 40%-го водного раствора формальдегида и 0,5 г КОН в 30 мл 2-метоксиэтанола. Реакционную массу кипятят в течение 15 мин, затем охлаждают и разбавляют 20 мл метанола. Образующийся кристаллический продукт отфильтровывают, промывают последовательно этанолом, водой, вновь этанолом и в конце *n*-гексаном. После чего сушат при пониженном давлении. Выход Ir(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>H составляет 1,35 г (95%).

В работе [2] вместо КОН использовали NaBH<sub>4</sub>.

Способ 2 [3]

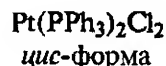
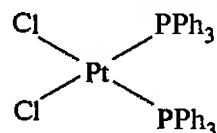
Комплекс получают также восстановлением Ir(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl в присутствии гидразина.

#### Литература

1. Ahmad N., Robinson S. D., Uttley M. F. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972. № 7. P. 843–847.
2. Levinson J. J., Robinson S. D. // J. Chem. Soc. (A). 1970. № 18. P. 2947–2954.
3. Bath S. S., Vaska L. // J. Am. Chem. Soc. 1963. V. 85. № 21. P. 3500–3501.



# ДИХЛОРОБИС(ТРИФЕНИЛФОСФИН)ПЛАТИНА(II)



$M = 790,567$

Т. пл. 285 °C (с разл.) [6]

294 °C (с разл.) [6]

308 °C (с разл.) [2, 6]

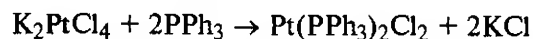
298–300 °C (с разл.) [5]

310–312 °C (с разл.) [3]

Устойчивое на воздухе мелкокристаллическое вещество белого или желтого цвета. Кристаллизуется из смеси  $\text{CHCl}_3$ –гексан. Хорошо растворяется в хлороформе и метиленхлориде, несколько хуже – в бензоле и метаноле; не растворяется в воде, ацетоне, эфире, тетрахлориде углерода и *n*-гептане [5].

## Получение

### Способ 1 [1–3]



1,5 г трифенилфосфина нагревают с 12 мл этанола до полного растворения. К полученному раствору добавляют 1,2 г тетрахлорплатината в 12 мл воды; при этом выпадает белый осадок. Для полного завершения реакции колбу с суспензией подвергают механическому встряхиванию (взбалтыванию) в течение 20 ч. Затем осадок отфильтровывают, многократно промывают горячей водой, горячим спиртом и эфиром; сушат в эксикаторе над серной кислотой. Выход целевого продукта составляет 70–75%.

### Способ 2 [3, 4]

Насыщенный ксилольный раствор 3,9 г (3 ммоль) трифенилфосфина и 2,2 г (1 ммоль)  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  кипятят в течение 6 ч. Полученную реакционную массу фильтруют в теплом виде, фильтрат упаривают до половины первоначального объема и охлаждают. В результате получают белые кристаллы  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ .

## Другие способы

Комплекс получают нагреванием  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$  с хлорсодержащими реагентами ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) [6] и взаимодействием  $\text{PtCl}_2$  с расплавленным трифенилфосфином [5].

## Литература

1. Jensen K. A. // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1936. Bd. 229. S. 225–251; C. A. 1937. V. 31. № 11, 3753<sup>8</sup>.

2. Гринберг А. А., Разумова З. А. // Ж. приклад. химии. 1954. Т. 27. № 1. С. 105–106.

3. Gillard R. D., Pilbrow M. F. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974. № 21. P. 2320–2324.

4. Malatesta L., (Miss) Cariello C. // J. Chem. Soc. 1958. № 6. P. 2323–2328.

5. Tayim H. A., Bouldoukian A., Awad F. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. V. 32. № 12. P. 3799–3803.

6. Bland W. J., Kemmitt R. D. W. // J. Chem. Soc. (A). 1968. № 6. P. 1278–1282.

# ТРИС(ТРИФЕНИЛФОСФИН)ПЛАТИНА(0)



$M = 981,961$

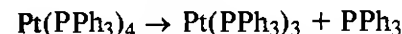
Т. пл. 125–135 °C

Т. кип. 205–206 °C/1 мм рт. ст.

Желтое кристаллическое вещество, хранить следует в атмосфере инертного газа. В бензоле растворяется с диссоциацией. При хранении бензольного раствора на воздухе образуется белый осадок – карбонатобис(трифенилфосфин)платина. Легко реагирует с  $\text{CCl}_4$ , образуя цис- $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ . В случае необходимости проводят очистку перекристаллизацией из абсолютного ацетона в атмосфере инертного газа.

## Получение

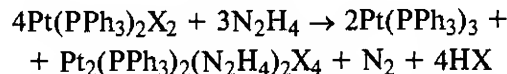
### Способ 1 [1]



Все операции проводят в атмосфере инертного газа!

В круглодонной колбе суспендируют 5,8 г (0,00467 моль) тетракис(трифенилфосфин)платины в 250 мл абсолютного этанола. Затем присоединяют к колбе обратный холодильник и кипятят при перемешивании 2 ч. Полученную суспензию фильтруют в горячем виде через стеклянный пористый фильтр. Осадок промывают холодным этанолом (30 мл) и сушат 2 ч в вакууме масляного насоса. Выход трис(трифенилфосфин)платины составляет 3,0 г (66%).

### Способ 2 [2]



Восстановление  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Hal}$ ) гидразином.

## Литература

1. Ugo R., Cariati F., La Monica G. // Inorg. Synth. 1968. V. 11. P. 105–108.

2. Malatesta L., (Miss) Cariello C. // J. Chem. Soc. 1958. № 6. P. 2323–2328.



# ТЕТРАКИС(ТРИФЕНИЛФОСФИН)ПЛАТИНА(0)

Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

C<sub>72</sub>H<sub>60</sub>P<sub>4</sub>Pt

M = 1244,241

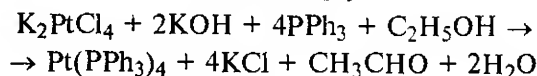
T. пл. 118–120 °C (с разл.)

Умеренно устойчивый на воздухе порошок светло-желтого цвета. Плавится на воздухе, образуя расплав красного цвета; в вакууме дает желтый расплав при 159–160 °C [1]. Хорошо растворяется в бензоле (с диссоциацией) и хлороформе, хуже – в эфире; не растворяется в гексане и этаноле. В растворе очень чувствителен к воздействию воздуха: образуется белый осадок – карбонатобис(трифенилфосфин)платина. Реагирует с хлорсодержащими растворителями (с CCl<sub>4</sub> дает *цис*-Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

*Хранить в атмосфере инертного газа!*

## Получение

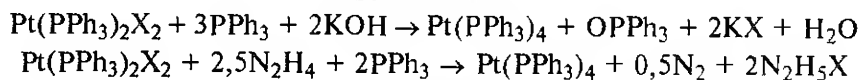
Способ 1 [1]



В двугорлой колбе вместимостью 500 мл, снабженной патрубком для ввода инертного газа, капельной воронкой и обратным холодильником, растворяют при 65 °C 15,4 г (0,0588 моль) трифенилфосфина в 200 мл абсолютного метанола. После образования прозрачного раствора добавляют раствор 1,4 г KOH в 32 мл этанола и 8 мл воды. А затем при перемешивании в течение 20 мин прикапывают раствор 5,24 г (0,0126 моль) тетра-хлорплатината калия в 50 мл воды, поддерживая температуру 65 °C (необходимо следить за тем, чтобы не происходило разбрызгивание по стенкам колбы).

Через несколько минут после прибавления первых порций начинает образовываться бледно-желтый осадок. После охлаждения продукт фильтруют, промывают теплым этанолом (150 мл), холодной водой (60 мл) и в конце вновь холодным этанолом (50 мл). Полученный таким образом светло-желтый порошок сушат 2 ч в вакууме. Выход целевого продукта составляет 12,4 г (79%).

## Другие способы



Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> получают при восстановлении Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (X = = Hal) спиртовым раствором KOH [2], гидразином [2], алкоксидами щелочных металлов [3].

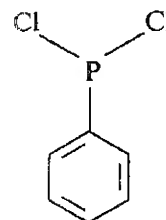
## Литература

1. Ugo R., Cariati F., La Monica G. // Inorg. Synth. 1968. V. 11. P. 105–108.
2. Malatesta L., (Miss) Cariello C. // J. Chem. Soc. 1958. V. 6. P. 2323–2328.
3. Roffia P., Gregorio G., Conti F., Pregaglia G. F. // J. Molecular Catalysis. 1977. V. 2. № 3. P. 191–201.

## Глава 2

### ЛИГАНДЫ (ФОСФОРГАНИЧЕСКИЕ И ДРУГИЕ)

#### ФЕНИЛДИХЛОРФОСФИН



PPhCl<sub>2</sub>

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>P

M = 178,9852

T. кип. 58–59 °C/0,8–1 мм рт. ст. [1]

68–70 °C/1 мм рт. ст. [2]

T. пл. –51 °C [3]

n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5960 [1]

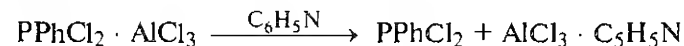
1,5962 [2]

d<sub>4</sub><sup>25</sup> = 1,3173

Бесцветная жидкость с сильным запахом.

## Получение

Способ 1 [1]



В четырехгорлую круглодонную колбу, снабженную капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевыми трубками, мешалкой с глухим затвором и термометром, помещают смесь 39 г бензола, 206 г трихлорида фосфора и 70 г хлорида алюминия (молярное соотношение 1:3:1). Смесь кипятят 3 ч при энергичном перемешивании. Обильно выделяющийся хлороводород поглощается водой. Затем смесь охлаждают и избыток PCl<sub>3</sub> отгоняют при давлении 30–40 мм рт. ст. и температуре бани 50–55 °C. К оставшейся вязкой жидкости добавляют при перемешивании 42 г абсолютированного пиридина (молярное соотношение AlCl<sub>3</sub>:C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N = 1:1); при этом с помощью наружного охлаждения температура реакционной смеси поддерживается в пределах 40–50 °C. Полученную массу, застывающую

ниже 60–70 °С, нагревают выше температуры плавления и при перемешивании в вакууме отгоняют легколетучую фракцию, а затем при давлении 2–3 мм рт. ст. и температуре бани 90–155 °С – 83 г технического фенилдихлорфосфина. После повторной перегонки получают 80 г (90%) чистого продукта. Увеличение загрузки исходных веществ в 12 раз приводит к снижению выхода фенилдихлорфосфина до 85–87%.

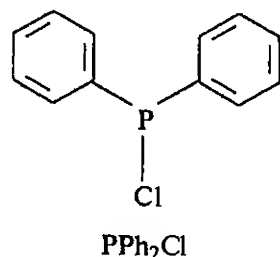
#### Способ 2 [4, 2]

$\text{AlCl}_3$  может быть удален путем обработки реакционной массы  $\text{POCl}_3$  или водой [4]. Максимальный выход фенилдихлорфосфина в этом случае достигает 78% [2].

#### Литература

1. Гефтер Е. Л. // Ж. Общ. химии. 1968. Т. 28. № 5. С. 1338–1340.
2. Buchner B., Lockhart L. // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. № 2. P. 755–756.
3. Dictionary of Organic Compounds. N. Y. – L. – Toronto: Chapman and Hall. 1982. V. 5. P. 4659.
4. Dye W. T. // J. Am. Chem. Soc. 1948. V. 70. № 7. P. 2595–2596.

#### ДИФЕНИЛХЛОРОФОСФИН



$$M = 220,6377$$

Т. кип. 119–120 °С/1 мм рт. ст. [1]

110–112 °С/0,35 мм рт. ст. [2]

111–112 °С/0,3 мм рт. ст. [3]

Т. пл. 14–16 °С

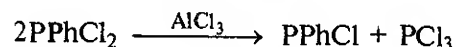
$$n_D^{20} = 1,6360 \text{ [1]}$$

$$1,6356 \text{ [2]}$$

$$d_4^{20} = 1,1935 \text{ [1]}$$

Бесцветная, дымящаяся на воздухе жидкость, бурно реагирующая с водой.

#### Получение [1]



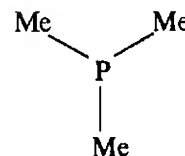
Реакцию проводят в круглодонной колбе, снабженной коротким елочным дефлегматором, насадкой Вюрца и нисходящим холодильником. В колбу под аргоном загружают 72 г (0,4 моль) фенилдихлорфосфина и 3,0 г безводного хлорида алюминия (4% по массе) и нагревают на бане со сплавом Вуда. Температуру

бани по мере течения реакции повышают от 220 °С до 300 °С таким образом, чтобы происходило умеренное кипение смеси и отгонка образующегося  $\text{PCl}_3$ . Нагревание заканчивают после выделения ~0,2М трихлорида фосфора (~2 ч). Остаток перегоняют в вакууме, выделяя фракцию с Т. кип. 119–120 °С/1 мм рт. ст. Выход дифенилхлорфосфина составляет 31 г (70%).

#### Литература

1. Кабачник Н. И., Медведь Т. Я., Поликарпов Ю. М., Юдина К. С. // Изв. АН СССР, отд. хим. наук. 1961. № 11. С. 2029–2031.
2. Brown M. P., Silver H. B. // Chem. and Ind. 1961. № 1. P. 24.
3. Stuebe C., LeSuer W. M., Norman G. R. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 3. P. 3526–3529.

#### ТРИМЕТИЛФОСФИН



$$M = 76,08$$

Т. кип. 37,8 °С [1]

Т. пл. (–84,3) – (–85,3) °С

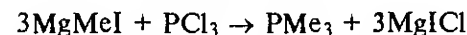


Бесцветная жидкость с неприятным запахом. Чрезвычайно токсична. На воздухе дымит и самовоспламеняется, в кислороде взрывается. При медленном окислении образует оксид триметилфосфина. Растворяется в эфире, не растворяется в воде. Из-за нестабильности и высокой летучести  $\text{PMe}_3$  его обычно хранят в виде комплексов  $[\text{AgI} \cdot \text{PMe}_3]_3$  [2, 4, 5],  $\text{AgNO}_3 \cdot \text{PMe}_3$  [5] или  $\text{InCl}_3 \cdot (\text{PMe}_3)_2$  [6].

Все операции по получению, выделению и использованию проводят в атмосфере инертного газа в хорошо действующем вытяжном шкафу с соблюдением мер предосторожности!

#### Получение

##### Способ 1 [2, 3]

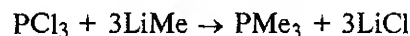


К раствору  $\text{MgMeI}$ , приготовленному из 24,3 г Mg и 63 мл метилиодида в 300 мл эфира и охлажденному смесью льда с солью, при интенсивном перемешивании в токе азота прикапывают в течение 3 ч раствор 14 мл  $\text{PCl}_3$  в 35 мл эфира. Реакционную массу выдерживают ночь при 0 °С, а затем в токе азота отгоняют эфирный раствор фосфина. Он поступает в охлажден-

ный приемник, в котором интенсивно перемешиваются 24 г AgI в насыщенном водном растворе KI. Процесс прекращают, когда температура бани достигнет 200 °С. Водный раствор перемешивают еще 2 ч, после чего отфильтровывают образовавшийся белый осадок и сушат его в эксикаторе над CaCl<sub>2</sub>. Комплекс триметилфосфина с AgI устойчив на воздухе.

Свободный PMe<sub>3</sub> получают при нагревании полученного комплекса в атмосфере азота. Разложение начинается при температуре бани 100 °С, а при 150 °С комплекс плавится. Было установлено, что для предотвращения чрезмерного вспенивания фосфина при перегонке удобно использовать небольшое свободное пламя. Выход триметилфосфина составляет 37%.

#### Способ 2 [4, 7]



В трехгорлую колбу вместимостью 1 л, снабженную капельной воронкой, мешалкой и охлаждаемой сухим льдом ловушкой (холодильником), помещают 1/3 моль PCl<sub>3</sub> и 300 мл сухого диэтилового эфира. Выход ловушки (холодильника) соединен с приемником, в котором находится 300 мл 1,1М раствора AgI в насыщенном растворе KI. К раствору PCl<sub>3</sub> при перемешивании в токе азота в течение 3/4 часа при -78 °С медленно добавляют 2,2М эфирного раствора LiMe. После окончания прибавления LiMe температуру реакционной массы поднимают до 0 °С и осторожно приливают 300 мл H<sub>2</sub>O для растворения образовавшегося белого осадка LiCl. Водно-эфирную смесь переносят в делительную воронку, водный слой удаляют, а эфирный добавляют к 300 мл раствора KI-AgI. При интенсивном перемешивании полученной смеси образуется белый осадок [Me<sub>3</sub>P · AgI]<sub>4</sub>.

Осадок отделяют на фильтре, и, освобождаясь от избытка AgI, промывают насыщенным раствором KI (300 мл), водой (500 мл) и диэтиловым эфиром (400 мл). Продукт сушат в вакууме (10<sup>-4</sup>) при комнатной температуре. Выход комплекса составляет 62 г (60%). Т. пл. [Me<sub>3</sub>P · AgI]<sub>4</sub> 134–136 °С.

При нагревании 10 г полученного комплекса в вакууме на масляной бане до 200 °С в течение получаса в охлаждаемой до -196 °С ловушке собирают 2,3 г чистого триметилфосфина. В кубе остается желтый осадок AgI.

#### Другие способы

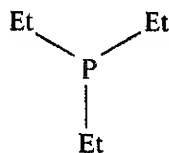
Триметилфосфин получают а) при взаимодействии CH<sub>3</sub>I с фосфидом натрия [8] и диметилфосфином [9], при обработке метилхлоридом PMe<sub>2</sub>H и амидом натрия в жидком аммиаке при

-78 °С [10]; б) метилированием PX<sub>3</sub> с помощью ZnMe<sub>2</sub> [11] и PbMe<sub>4</sub> [12]; в) при восстановлении PhCH<sub>2</sub>P<sup>+</sup>Me<sub>3</sub>Br<sup>-</sup> с помощью LiAlH<sub>4</sub> [13].

#### Литература

1. Rosenbaum E. J., Sanberg C. R.//J. Am. Chem. Soc. 1940. V. 62. № 6. P. 1622–1623.
2. Jensen K. A., Nielsen P. H., Pedersen C. Th.//Acta Chem. Scand. 1963. V. 17. № 4. P. 1115–1125.
3. Mann F. G., Wells A. F.//J. Chem. Soc. 1938. P. 708.
4. Markham R. T., Dietz E. A., Jr., Martin D. R.//J. Inorg. Nucl. Chem. 1973. V. 35. № 8. P. 2659–2660.
5. Evans J. G., Goggin P. L., Goodfellow R. J., Smith J. G.//J. Chem. Soc. (A). 1968. P. 464–465.
6. Carty A. J., Hinsperger T., Boorman P. H.//Can. J. Chem. 1970. V. 48. № 13. P. 1959–1970.
7. Screttas C., Isbell A. F.//J. Org. Chem. 1962. V. 27. № 7. P. 2573–2577.
8. Peterson D. J., Logan T. J.//Inorg. Nucl. Chem. 1966. V. 28. № 1. P. 53–60.
9. Crosbie K. D., Sheldrick G. M.//J. Inorg. Nucl. Chem. 1969. V. 31. № 11. P. 3684–3685.
10. Wagner R. J., Burg A. B.//J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 16. P. 3869–3871.
11. Cahours A., Hoffman A. W.//Ann. Chem. 1857. Bd. 104. S. 29.
12. Maier L.//J. Inorg. Nucl. Chem. 1962. V. 24. P. 1073–1081.
13. Bailly W. J., Buckler S. A.//J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. N 13. P. 3567–3569.

#### ТРИЭТИЛФОСФИН



$$M = 118,16$$

$$T. \text{ кип. } 127^\circ\text{C} [1]$$

$$T. \text{ пл. } (-85) \div (-88)^\circ\text{C} [5]$$

$$d_4^{15} = 0,800 [2]$$

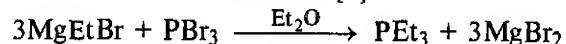
$$n_D^{15} = 1,458 [5]$$

Бесцветная, чрезвычайно токсичная, с неприятным запахом жидкость. Хорошо растворяется в спирте, эфире; не растворяется в воде. При взаимодействии с O<sub>2</sub> образуются взрывчатые продукты.

Все операции по получению и использованию триэтилфосфина проводят в хорошо вентилируемом вытяжном шкафу с соблюдением всех мер предосторожности в атмосфере инертного газа!

#### Получение

##### Способ 1 [1]



В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, в токе азота загружают

49,5 г сухих стружек Mg и 200 мл абсолютного эфира, а затем прикапывают раствор 218 г этилбромид в 250 мл эфира со скоростью, обеспечивающей медленное кипение эфира. После окончания добавления EtBr реакционную массу кипятят еще 0,5 ч (EtBr должен полностью вступить в реакцию). Содержимое колбы оставляют на ночь при комнатной температуре, а затем декантируют от непрореагировавшего магния.

Полученный эфирный раствор MgEtBr охлаждают смесью льда с солью и в течение 2 ч прикапывают к нему раствор 80 г PBr<sub>3</sub> в 100 мл эфира. После завершения реакции эфир отгоняют в токе азота, при этом в приемник загружают 70 мл разбавленной HCl, отходящий газовый поток пропускают через 20 мл разбавленной HCl для адсорбции остаточного фосфина. Дистилляционную колбу быстро нагревают открытым пламенем для увеличения скорости отгона смеси PEt<sub>3</sub> – Et<sub>2</sub>O.

Свободный фосфин выделяют по методу К. Н. Slotta и R. Tschesche, в соответствии с которым предварительно отделяют эфирный слой, встряхивают с 20%-й HCl, объединенные солянокислые растворы кипятят для освобождения от остатков эфира. Затем охлаждают смесью льда с солью и добавляют отфильтрованный 50%-й раствор КОН. При этом PEt<sub>3</sub> выделяется на поверхности в виде масла, которое отделяют с помощью делительной воронки и сушат над КОН. Перегоняют в токе водорада при 127 °С. Выход триэтилфосфина составляет 60–80%.

#### Другие способы

Триэтилфосфин может быть также получен при взаимодействии PCl<sub>3</sub> с ZnEt<sub>2</sub> [3]; при нагревании смеси этилиодида, цинка и фосфора в запаянной трубке до 150–160 °С; конденсацией литийорганических соединений с PCl<sub>3</sub> [4].

#### Литература

1. Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl). Bd. XII/1, Organische Phosphor Verbindungen. Stuttgart: Georg Thieme Verlag. Teil I. 1963. 683s. S. 33–34.
2. Dictionary of Organic Compounds. Fifth Edition. N. Y. – London – Toronto: Chapman and Hall, 1982. V. 5. P. 5472–5473.
3. a) Cahours A., Hoffmann A. W. // Justus Lieb. Ann. Chem. 1857. Bd. 104. S. 1.  
b) Hoffmann A. W. // Ibid. 1861. Bd. I. S. 1.
4. Screttas C., Isbell A. F. // J. Org. Chem. 1962. V. 27. № 7. P. 2513–2577.
5. Handbook of Chemistry and Physics. A ready-reference Book of Chemical and Physical Data. // Ed. by R. C. Weast, Ph. D. Cleveland: CRC Press. 1973–1974, 54th ed. C. 428.

#### ТРИ-*n*-БУТИЛФОСФИН

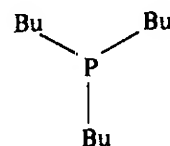
C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>P

M = 202,319

Т. кип. 149,5 °С/50 мм рт. ст. [1]

240 °С [2]

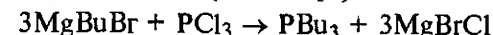
130 °С/20 мм рт. ст. [2]



P(*n*-Bu)<sub>3</sub>

Бесцветная, пирофорная жидкость с чесночным запахом. Не смешивается с водой, но смешивается с большинством органических растворителей. Триалкилфосфины окисляются на воздухе; три-*n*-бутилфосфин наиболее устойчивое соединение этого ряда, и поэтому используется чаще всего. При кипячении растворов три-*n*-бутилфосфина на воздухе образуется три-*n*-бутилфосфиноксид.

#### Получение [1]



К 10 г магниевых стружек в 150 мл эфира добавляют крупинку иода и в атмосфере инертного газа в течение 3 ч прикапывают раствор 42 мл бутилбромид в 100 мл абсолютного эфира. Полученный раствор *n*-бутилмагнийбромид охлаждают до 0 °С и по каплям добавляют раствор 9 мл свежеперегнанного PCl<sub>3</sub> в 50 мл эфира. Затем реакционную массу нагревают при перемешивании еще 0,5 ч, охлаждают смесью лед-соль и осторожно разлагают прибавлением раствора 50 г хлорида аммония в 250 мл воды. Органический слой отделяют, сушат безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, и эфир отгоняют в атмосфере аргона. Остаток перегоняют в вакууме, причем в капилляр подается аргон. В результате получают 11 г (50%) три-*n*-бутилфосфина.

#### Литература

1. a) Davis W. C., Jones W. J. // J. Chem. Soc. 1929. P. 33.  
b) Kauffman G. B., Teter L. A. // Inorg. Synth. 1960. V. 6. P. 87.  
c) Methoden der Organischen Chemie (Houben Weyl). Bd. XII/1, Organische Phosphor Verbindungen. Stuttgart: Georg Thieme Verlag. Teil I. 1963. S. 33.
2. Dictionary of Organic Compounds. N. Y. – L. – Toronto: Chapman and Hall, 1982. V. 5. P. 5410.

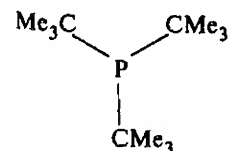
#### ТРИ-*трет*-БУТИЛФОСФИН

C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>P

M = 202,319

Т. кип. 102–103 °С/13 мм рт. ст. [1, 2]

Т. пл. 30 °С [1,2]



P(*трет*-Bu)<sub>3</sub>

Жидкость, легко окисляется на воздухе.

### Получение [1]



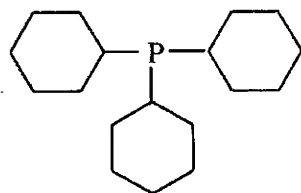
К раствору реактива Гриньяра, полученному при взаимодействии 19,5 г (0,8 моль) магния с 74 г (0,8 моль) *трет*-BuCl в 300 мл эфира прикапывают 28 г (0,2 моль)  $\text{PCl}_3$ . Реакционную массу кипятят в течение 6 ч, затем отгоняют эфир. Остаток перегоняют при давлении 0,5 мм рт. ст. и температуре бани 290 °С. При этом в охлаждаемом до -50 °С приемнике собирается смесь хлорди-*трет*-бутилфосфина и ди-*трет*-бутилфосфина. Смесь разделяют с помощью фракционированной перегонки. В результате получают 7,5 г (26%) ди-*трет*-бутилфосфина (Т. кип. 38–40 °С/13 мм рт. ст.) и 12,3 г (34%) хлорди-*трет*-бутилфосфина (Т. кип. 70–72 °С/13 мм рт. ст.).

К раствору 22,2 г (123 ммоль) хлорди-*трет*-бутилфосфина в 25 мл бензола прикапывают 150 мл *трет*-BuLi в пентане. После кипячения реакционной массы с обратным холодильником в течение 4-х ч отгоняют растворитель, и остаток перегоняют при пониженном давлении. В результате повторной кристаллизации выделяют 12,2 г (50%) три-*трет*-бутилфосфина.

### Литература

1. Hoffman H., Schellenbeck P. // Chem. Ber. 1967, J. 100. S. 692–693.
2. Dictionary of Organic Compounds. N. Y. – London – Toronto: Chapman and Hall, 1982. V. 5. P. 5410.

### ТРИЦИКЛОГЕКСИЛФОСФИН



$$M = 280,44$$

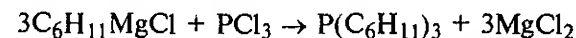
Т. кип. 132–134 °С/0,02 мм рт. ст. [2]

Т. пл. 76–78 °С [1]

Белые игольчатые кристаллы. В твердом состоянии устойчивы на воздухе, медленно окисляются в органических растворителях. Термически устойчивы в атмосфере азота при 170–180 °С/3 мм рт. ст. Растворяются в эфире, бензоле, хлороформе, диоксане, пиридине, спирте и ацетоне; не растворимы в воде.

### Получение

#### Способ 1 [1]



Все операции по получению и очистке трициклогексилфосфина проводят в атмосфере инертного газа!

К предварительно полученному из 62 г Mg и 220 г  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$  (или 150 г  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$ ) в 500 мл эфира реактиву Гриньяра в атмосфере азота при интенсивном перемешивании и пониженной температуре (баня – лед с солью) медленно добавляют 54 г  $\text{PCl}_3$  в 100 мл эфира. Реакционную массу перемешивают 1 ч при комнатной температуре, а затем еще 1–2 ч, нагревая на водяной бане. Затем реакционную массу охлаждают до комнатной температуры и, не убирая внешнее охлаждение, обрабатывают 300 мл раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (50 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в 270–280 мл воды). Эфирный слой отделяют на воронке и сушат с помощью  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Затем декантируют и отгоняют на водяной бане 200 мл эфира. К остатку добавляют 15 мл  $\text{CS}_2$ , выпавший в осадок  $\text{CS}_2$ -аддукт отфильтровывают и промывают 2–3 раза по 100 мл петролейным эфиром (Т. кип. 50–60 °С). Выход  $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{PCS}_2$  составляет 66 г (47,2% теор.). Аддукт перекристаллизовывают в атмосфере инертного газа из  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и диоксана: с выходом 90–95%. Т. пл. очищенного продукта 118 °С.

В 400 мл этанола суспендируют 66 г аддукта, смесь нагревают до кипения в атмосфере азота. Начинает отгоняться спирт, при этом выделяющийся  $\text{CS}_2$  окрашивает раствор в красный цвет. Во время отгонки спирта температуру поддерживают ~78 °С. Если остаток окрашен в красный цвет, то добавляют дополнительную порцию спирта и повторяют операцию по его отгонке. Остаток перекристаллизовывают из ацетона. В результате получают белоснежные игольчатые кристаллы с Т. пл. 76–78 °С. Выход трициклогексилфосфина из  $\text{CS}_2$ -аддукта практически количественный (в случае утилизации маточника).

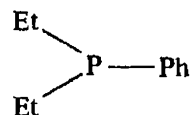
#### Способ 2 [2]

Трициклогексилфосфин может быть получен с высоким выходом (89%) путем восстановления его оксида силикохлороформом [2].

### Литература

1. Issleib K., Brack A. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1954. Bd. 277. № 5. S. 258–270.
2. Феценко Н. Г., Алексеева Т. И., Кирсанов А. В. // Ж. общ. химии. 1968. Т. 38. № 1. С. 122–125.

# ДИЭТИЛФЕНИЛФОСФИН



$\text{PPhEt}_2$

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{P}$

$M = 166,2022$

Т. кип.  $126-130^\circ\text{C}/30 \text{ мм рт. ст. [1a]}$

$108^\circ\text{C}/20 \text{ мм рт. ст. [1b]}$

$97-99^\circ\text{C}/11 \text{ мм рт. ст. [2]}$

$221,9^\circ\text{C [3]}$

$85-90^\circ\text{C}/5 \text{ мм рт. ст. [4]}$

$n_D^{20} = 1,5458 \text{ [3]}$

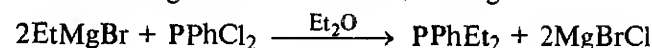
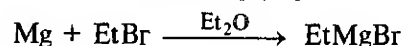
$d_4^{20} = 0,9545 \text{ [3]}$

Бесцветная токсичная жидкость с неприятным запахом. На воздухе окисляется, при нагревании возможно самовоспламенение. Растворяется в ТГФ, бензоле, диэтиловом эфире, диоксане, ацетоне и этаноле; не растворяется в воде.

Все операции по получению, выделению и использованию проводят в вытяжном шкафу в атмосфере инертного газа с соблюдением мер предосторожности!

## Получение

Способ 1 [1, 2]



Синтез проводят в трехгорлой круглодонной колбе вместимостью 1 л, снабженной обратным холодильником, механической мешалкой, капельной воронкой с противодавлением, Т-образной трубкой, один конец которой соединен с источником инертного газа, а другой – с масляным барботером. В колбу помещают 8,5 г (0,349 моль) магниевых стружек, предварительно дважды промытых 150 мл абсолютного диэтилового эфира, и при перемешивании добавляют 2 мл этилбромид; для иницирования используют кристаллики иода или 1,2-дибромэтан. После начала реакции Гриньяра, продолжая перемешивание, прикапывают в течение 45 мин раствор 38 г (26 мл, 0,349 моль) этилбромид в 50 мл эфира со скоростью, обеспечивающей умеренное кипение смеси. Затем еще 30 мин перемешивают при комнатной температуре.

Освободившуюся капельную воронку заполняют раствором 28 г (21,2 мл, 0,157 моль) фенилдихлорфосфина в 60 мл абсолютного диэтилового эфира; реакционную колбу охлаждают

смесью льда с солью и в течение 1 ч прикапывают при перемешивании раствор  $\text{PhPCl}_2$  к полученному реагенту Гриньяра. Завершив прибавление фенилдихлорфосфина, реакционную массу кипятят полчаса, затем охлаждают на бане со льдом и обрабатывают насыщенным водным раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (200 мл, раствор должен быть предварительно деаэрирован азотом для предотвращения окисления фосфинов в ходе работы). Содержимое колбы под азотом переносят в делительную воронку, колбу промывают эфиром (15 мл  $\times$  2); растворитель после промывки также сливают в делительную воронку.

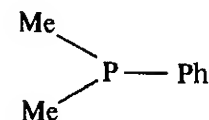
Полученную смесь интенсивно встряхивают, отделяют органический слой, водный слой экстрагируют эфиром (80, 50, 30 мл). Объединенную органическую фракцию собирают и сушат над  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или  $\text{MgSO}_4$  в течение 4 ч в атмосфере азота. Затем раствор фильтруют и отгоняют растворитель при атмосферном давлении или при 30 мм рт. ст. и комнатной температуре. Остаток перегоняют при пониженном давлении. Выход чистого диэтилфенилфосфина составляет 23,6 г (90,5%).

## Способ 2

Диэтилфенилфосфин получают этилированием фенилдихлорфосфина с помощью  $\text{ZnEt}_2$  [5] и  $\text{PbEt}_4$  [6].

Аналогичным образом из фенилдихлорфосфина и соответствующих реагентов Гриньяра получают следующие соединения.

## ДИМЕТИЛФЕНИЛФОСФИН [7]

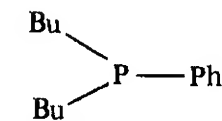


$\text{PPhMe}_2$

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{P}$

$M = 138,1489$

## ДИ-n-БУТИЛФЕНИЛФОСФИН [1a]

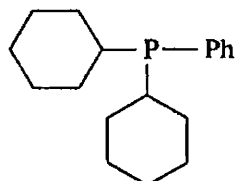


$\text{PPhBu}_2$

$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{P}$

$M = 222,3097$

# ДИЦИКЛОГЕКСИЛФЕНИЛФОСФИН [1a]\*

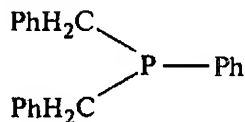


$\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$

$\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{P}$

$M = 274,385$

# ДИБЕНЗИЛФЕНИЛФОСФИН [1a]\*



$\text{PPh}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{P}$

$M = 290,3438$

Свойства перечисленных соединений приведены в табл. 6. Алкилфосфины обладают неприятным запахом, токсичны, на воздухе легко окисляются. Все операции проводят в хорошо дей-

Таблица 6

Свойства смешанных алкилфосфинов

Фосфин	Выход, %	Свойства
$\text{Me}_2\text{PPh}$	80,0	Бесцветная жидкость. Т. кип. 83–84 °C/13,5 мм рт. ст., 192 °C [3, с. 2205], $n_D^{20} = 1,5620$ [3, с. 2205], $d_4^{20} = 0,967$ [3, с. 2205]
$(n\text{-Bu})_2\text{PPh}$	82,5	Жидкость с Т. кип. 104–108 °C. Растворяется в ТГФ, бензоле, эфире, диоксане, ацетоне, этаноле. Не растворяется в воде
$(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PPh}$	79,5	Белые кристаллы, Т. пл. 56–57 °C. Хорошо растворяются в ТГФ, диоксане, эфире, бензоле; умеренно – в ацетоне и этаноле
$(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{PPh}$	86,2	Белые кристаллы. Т. пл. 68–70 °C [1a], 73 °C (с разл.) [3, с. 1615]; Т. кип. 176–177 °C/0,3 мм рт. ст. [3, с. 1615]. Хорошо растворяются в ТГФ, диоксане, эфире, бензоле; умеренно – в ацетоне и этаноле. Не растворяются в воде

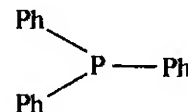
\*После обработки реакционной массы раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и отгонки растворителя образуется маслянистый продукт, который кристаллизуется при удалении оставшихся следовых количеств диэтилового эфира. Перекристаллизацию проводят путем медленного охлаждения при перемешивании (в противном случае вместо кристаллов образуется масло) горячего этанольного раствора фосфина.

ствующем вытяжном шкафу в атмосфере инертного газа с соблюдением мер предосторожности.

## Литература

1. a) Bianco V. D., Doronzo S. // Inorg. Synth. 1978. V. 18. P. 169–173;  
b) Mann F. G., Chaplin E. J. // J. Chem. Soc. 1937. P. 527.
2. Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl). Bd. XII/1, Organische Phosphor Verbindungen. Stuttgart: Georg Thieme Verlag. Teil I. 1963. 683 s., S. 34.
3. Dictionary of Organic Compounds. N. Y. – London – Toronto: Chapman and Hall. 1982. V. 2. P. 1809.
4. McEwen W. E., Kumli K. F., Blade-Font A. e. a. // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 12. P. 2378–2384.
5. Плец В. М. Органические соединения фосфора. М.: Оборонгиз, 1940. 401 с., С. 123–124.
6. Maier L. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1962. V. 24. P. 1073–1081.
7. Michaelis A. // Ann. 1876. Bd. 181. S. 359; Acta Chem. Scand. 1963. V. 17. № 6. P. 1616–1622.

## ТРИФЕНИЛФОСФИН



$\text{PPh}_3$

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P}$

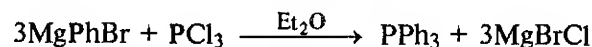
$M = 262,2902$

Т. кип. 360 °C (с разл.) [2]

Т. пл. 79,5 °C [1]

## Получение

### Способ 1 [1]



К раствору фенилмагнибромид, приготовленному из 5,2 г магния и 34,1 г бромбензола в 100 мл абсолютного эфира, в атмосфере аргона при перемешивании и охлаждении смесью лед–соль в течение 15–20 мин прибавляют из капельной воронки раствор 6,0 г  $\text{PCl}_3$  в 35 мл эфира с такой скоростью, чтобы происходило умеренное кипение эфира. По окончании добавления реакционную смесь кипятят полчаса на водяной бане, охлаждают и разлагают раствором 11 мл концентрированной хлороводородной кислоты в 80 мл воды.

Органический слой отделяют, а водный дважды экстрагируют эфиром. Из объединенного эфирного экстракта в атмосфере аргона на водяной бане отгоняют эфир, затем перегоняют в вакууме для удаления побочных продуктов и следов дифенила. Остаток кристаллизуется при охлаждении, выход 10,3 г. После двухкратной перекристаллизации из этанола получают 8,7 г (76%) бесцветных кристаллов.



### Способ 2 [2]



В колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 200 г хлорбензола и 90 г трихлорида фосфора, разбавляют четырехкратным объемом абсолютного эфира, смешивают с 50 г тонконарезанного натрия и нагревают в течение 24 ч на водяной бане. После охлаждения прибавляют еще 100 г натрия и нагревают 24 ч.

Жидкость окрашивается в желтый цвет; ее сливают, остаток извлекают эфиром, эфир отгоняют. Остается коричневое, неприятно пахнущее масло, которое при охлаждении застывает. При смешивании со спиртом выделяется трифенилфосфин, который промывают спиртом и перекристаллизовывают из горячей смеси спирт-эфир. Выход около 30%. Дополнительное количество трифенилфосфина удается выделить перегонкой смолы. Сначала отгоняются  $\text{PPhH}_2$  и  $\text{PPh}_2\text{H}$ , а затем (около  $360^\circ\text{C}$ ) – трифенилфосфин. В сыром продукте присутствуют  $\text{PhPO}_2\text{H}_2$  и  $\text{Ph}_2\text{POOH}$ , образовавшиеся при действии спирта на  $\text{PPhCl}_2$  и  $\text{PPh}_2\text{Cl}$ .

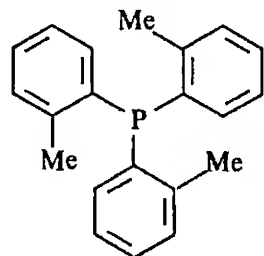
### Способ 3 [3]

При взаимодействии  $\text{LiPh}$  с  $\text{PCl}_3$  образуется трифенилфосфин с выходом 62%.

### Литература

1. Dodonow J., Medox H.//Chem. Ber. 1928. Bd. 61. S. 907; Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl). Bd. XII/1, Organische Phosphor Verbindungen, Teil 1. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1963. S. 34.
2. Michaelis A., Soden H.//Justus Lieb. Ann. Chem. 1885. Bd. 229. S. 295–334; Плец В. М. Органические соединения фосфора. М.: Оборонгиз, 1940. С. 128.
3. Screttas C., Isbell A. F.//J. Org. Chem. 1962. V. 27. P. 2573–2577.

### ТРИС(2-МЕТИЛФЕНИЛ)ФОСФИН [ТРИ-о-ТОЛИЛФОСФИН]



$$M = 304,3706$$

$$T. \text{пл. } 125-128^\circ\text{C} [2]$$



Неустойчивое на воздухе кристаллическое вещество.

### Получение [1]

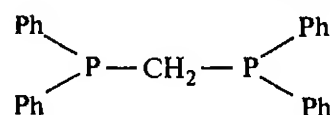


К раствору *o*-толилмагнилбромид, приготовленному из 5,2 г магния и 37 г *o*-бромтолуола в абсолютном эфире, прибавляют 6 г трихлорида фосфора. Реакцию ведут при перемешивании и одновременном пропускании тока сухого водорода. После окончания реакции смесь разлагают разбавленным раствором  $\text{HCl}$ . Эфирный слой отделяют, сушат его над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , и эфир отгоняют. Остаток нагревают до  $280-290^\circ\text{C}$  в атмосфере водорода для удаления побочных продуктов реакции, а затем фосфин перекристаллизовывают из спирта.

### Литература

1. Mann F. G., Chaplin E. J.//J. Chem. Soc. 1937. P. 527–535; С. А. 1937. V. 31. 4288<sup>6</sup>. Плец В. М. Органические соединения фосфора. М.: Оборонгиз, 1940. С. 132–133.
2. Dictionary of Organic Compounds. Fifth Edition. N. Y. – London – Toronto: Chapman and Hall, 1982. V. 5. P. 5634 (T-04442).

### БИС(ДИФЕНИЛФОСФИНО)МЕТАН

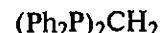


$$M = 384,4$$

$$T. \text{пл. } 120-121^\circ\text{C} [1]$$

$$122^\circ\text{C} [2]$$

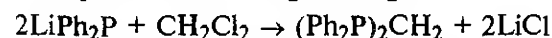
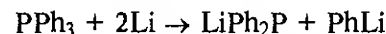
$$120,5-121,5^\circ\text{C} [4]$$



Устойчивые на воздухе бесцветные игольчатые кристаллы. Окисляются в растворителях при высокой температуре. Хорошо растворяются в метаноле, диоксане, ацетоне, эфире и бензоле; не растворяются в петролейном эфире и воде.

### Получение

#### Способ 1 [1]



Все операции проводят в атмосфере инертного газа!

Предварительно получают раствор дифенилфосфида лития в ТГФ [3]. Для этого суспензию 26,2 г (0,1 моль) трифенилфосфина, 200 мл сухого ТГФ и 1,4 г (0,2 моль) мелких кусочков

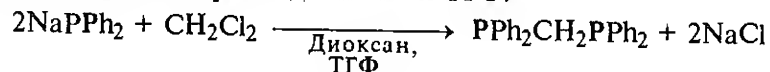


лития перемешивают с высокой скоростью при комнатной температуре. Раствор становится темно-красным, а температура его за 15 мин поднимается до 55 °С. Перемешивание продолжают в течение 1 ч, за это время температура реакционной массы понижается до комнатной, в растворе практически не остается лития. К полученной массе при быстром перемешивании и охлаждении (температура реакционной массы 20 °С) в течение 20 мин прикапывают 9,3 г (0,1 моль) *трет*-BuCl в 50 мл ТГФ. При этом происходит разогрев реакционной массы, сопровождающийся газовыделением, и частичное обесцвечивание раствора. Для завершения реакции смесь кипятят в течение 15 мин.

К полученному кипящему раствору  $\text{LiPh}_2\text{P}$  в ТГФ при перемешивании добавляют по каплям 8,5 г (0,05 моль) дихлорметана в 50 мл тетрагидрофурана. Реакционную массу кипятят 0,5 ч в атмосфере азота, охлаждают до комнатной температуры и при перемешивании добавляют к 1 л воды. Образовавшийся твердый осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизуют из этанола и воды. После сушки выход бис(дифенилфосфино)метана составляет 17,3 г (90%, считая на исходный  $\text{PPh}_3$ ).

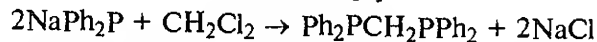
#### Способ 2 [2]

Для получения  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$  используют также раствор дифенилфосфида натрия в диоксане и ТГФ:



К раствору 1/20 моль  $\text{NaPPh}_2$  в 150 мл диоксана и 100 мл ТГФ при постоянном перемешивании добавляют по каплям 2,1 г метилхлорида в 50 мл диоксана до обесцвечивания раствора. Полученную реакционную массу кипятят 10 мин, и после охлаждения отфильтровывают на кизельгуре (G 3-Fitte)  $\text{NaCl}$ . Растворитель удаляют. Маслянистый остаток, к которому добавляют 150 мл этанола, тотчас твердеет, но при последующем нагревании смеси растворяется. После охлаждения выделяют целевой продукт (7,5 г, 78%) в виде белых удлиненных кристаллов с Т. пл. 122 °С.

#### Способ 3 [4]



*Все операции проводят в атмосфере сухого азота. Растворители должны быть предварительно осушены и деаэрированы!*

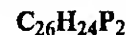
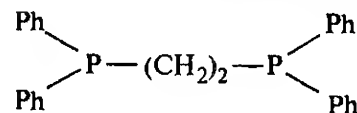
К раствору 23 г (2 моль) натрия в 1,5 л жидкого аммиака, охлажденного до -75 °С смесью ацетон-сухой лед, добавляют при перемешивании в течение 10 мин 131 г трифенилфосфина.

Происходит немедленная реакция; при этом раствор приобретает ярко-оранжевую окраску. Затем прибавляют порциями 49 г (1 моль)  $\text{NH}_4\text{Br}$ , наблюдается экзотермическая реакция, окраска раствора сохраняется. После перемешивания в течение 1 ч к реакционной массе добавляют 21,2 г (0,5 моль) дихлорметана в 20 мл эфира, раствор постепенно обесцвечивается. Образующийся после упаривания аммиака твердый остаток промывают водой (1200 мл), метанолом (50 мл  $\times$  4) и перекристаллизуют из *n*-пропилового спирта. В результате получают 74 г (77%) бесцветных игольчатых кристаллов. Последующая перекристаллизация приводит к чистому бис(дифенилфосфино)метану с Т. пл. 120,5–121,5 °С.

#### Литература

1. Aguiar A. M., Beisler J. // J. Org. Chem. 1964. V. 29. № 6. P. 1660–1662.
2. Issleib K., Müller D.-W. // Chem. Ber. 1959. Bd. 92. № 12. S. 3175–3182.
3. Aguiar A. M., Beisler J., Mills A. // J. Org. Chem. 1962. V. 27. № 3. P. 1001–1005.
4. Hewertson W., Watson H. R. // J. Chem. Soc. 1962. P. 1490–1494.

#### 1,2-БИС(ДИФЕНИЛФОСФИНО)ЭТАН



$$M = 398,43$$

$$\text{Т. пл. } 140\text{--}141^\circ\text{C} [1]$$

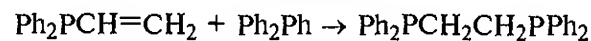
$$159\text{--}161^\circ\text{C} [2]$$

$$142\text{--}143^\circ\text{C} [3]$$

$$143\text{--}144^\circ\text{C} [4]$$

Устойчивые на воздухе кристаллы. Окисляются в растворителях при высокой температуре. Хорошо растворяются в этаноле, диоксане, ацетоне, эфире и бензоле; не растворяются в петролейном эфире и воде.

#### Получение



*Все операции проводят в атмосфере азота с использованием сухих деаэрированных растворителей!*

Для получения бис(дифенилфосфино)этана наиболее широко используется реакция дифенилфосфида натрия [2] или лития [3] с дихлорэтаном. Синтез может быть осуществлен в ТГФ [1] или жидком аммиаке [4]. Подробно эти методы описаны для бис(дифенилфосфино)метана. Замена дихлорметана на 1,2-дихлорэтан позволяет получать 1,2-бис(дифенилфосфино)этан с выходами 80% [1] и 75% [4].

$\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$  может быть также получен путем присоединения  $\text{RPh}_2\text{N}$  к  $\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CH}_2$ , катализируемого  $\text{PhLi}$  [5] или 2,2'-азобис(изобутиронитрилом) [6]. Несмотря на то что дифенилвинилфосфин сложнее приготовить, чем  $\text{LiPPh}_2$ , этот метод широко используется в синтезе полидентантных лигандов.

Авторы работы [5] отмечают необходимость проведения работ, связанных с фосфорорганикой, в вытяжном шкафу в атмосфере инертного газа с пропусканием отходящих газовых потоков, обладающих неприятным запахом, через ловушки с окислителем. Наиболее эффективными реагентами для таких ловушек служат насыщенный раствор  $\text{KMnO}_4$ , бромная вода и смесь азотной и серной кислот (1:1).

2,06 г (11,1 ммоль) дифенилфосфина\* [7] и 2,41 г (11,4 ммоль) дифенилвинилфосфина\*\* [8] вносят в заполненную азотом трехгорлую колбу вместимостью 100 мл. Колбу погружают в масляную баню, нагретую до 110 °С, и нагревают 2 мин перед добавлением 0,03 г 2,2'-азобис(изобутиронитрила). Через 15 мин начинают образовываться белый твердый осадок, а через 30 мин для удаления летучих соединений содержимое колбы нагревают до 140–150 °С и вакуумируют при 1 мм рт. ст. в течение 2 ч. Затем охлаждают, образующийся белый осадок растворяют в смеси ацетона (50 мл) и бензола (20 мл). Добавляют 10 мл метанола, после чего, отгоняя летучие продукты в вакууме, доводят объем реакционной массы до 5–10 мл.

Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, получая 3,88 г (88%) 1,2-бис(дифенилфосфино)этана с Т. пл. 140–142 °С. После перекристаллизации из смеси бензола и гептана выход продукта снижается до 2,45 г (62%), Т. пл. 142–143 °С.

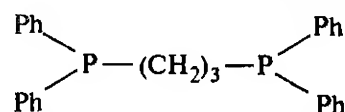
#### Литература

1. Aguiar A. M., Beisler J. // J. Org. Chem. 1964. V. 29. № 6. P. 1660–1662.
2. Issleib K., Müller D.-W. // Chem. Ber. 1959. Bd. 92. № 12. S. 3175–3182.
3. Aguiar A. M., Beisler J., Mills A. // J. Org. Chem. 1962. V. 27. № 3. P. 1001–1005.
4. Hewertson W., Watson H. R. // J. Chem. Soc. 1962. P. 1490–1494.
5. King R. B., Kapoor P. N. // J. Am. Chem. Soc. 1971. V. 93. № 17. P. 4158–4166.
6. Dubois D. L., Myers W. H., Meek D. W. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975. № 11. P. 1011–1015.
7. Gee W., Shaw R. A., Smith B. C. // Inorg. Synth. 1967. V. 9. P. 19.
8. Berlin K. D., Butler G. B. // J. Org. Chem. 1961. V. 26. P. 2537.

\*Дифенилфосфин получают с выходом 60–70% при взаимодействии трифенилфосфина с натрием в жидком аммиаке с последующим гидролизом водой.

\*\*В результате реакции  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  с винилмагнийбромидом в ТГФ получают дифенилвинилфосфин (выход 85%, Т. кип. 121 °С/0,4 мм рт. ст.).

#### 1,3-БИС(ДИФЕНИЛФОСФИНО)ПРОПАН



$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{P}_2$

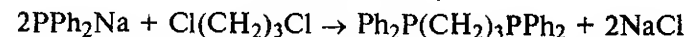
$M = 412,46$

Т. пл. 61–62 °С (Толуол/  
метанол) [1]

60–63 °С [2, с. 707]

Устойчивые на воздухе кристаллы. Растворяются в эфире.

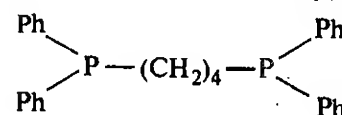
#### Получение [1]



13,1 г трифенилфосфина добавляют к раствору 2,3 г натрия в 300 мл жидкого аммиака. Смесь выдерживают 1 ч при –60 °С, затем вносят 4,9 г  $\text{NH}_4\text{Br}$ . К полученной реакционной массе добавляют раствор 2,83 г  $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$  в 20 мл диэтилового эфира и перемешивают 1 ч, поддерживая температуру смеси –50 °С. После упаривания аммиака получают 9,1 г 1,3-бис(дифенилфосфино)пропана.

Аналогичным образом получают следующее соединение:

#### 1,4-БИС(ДИФЕНИЛФОСФИНО)БУТАН



$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{P}_2$

$M = 426,477$

Т. пл. 132–133,5 °С [1]

135–136,0 °С (Этанол)

[2, с. 706; 3]

Устойчивые кристаллы на воздухе.

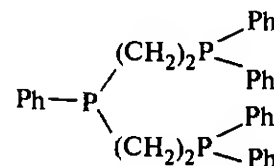
#### Литература

1. Yoshida T., Iwamoto M., Yuguchi S. Pat. Japan. 11934 (1967); С. А. 1968. V. 68. 105358e.
2. Dictionary of Organic Compounds. Fifth Edition. N. Y. – London – Toronto: Chapman and Hall, 1982. V. 1. P. 706–707.
3. Gough S. T. D., Trippett S. // J. Chem. Soc. 1961. P. 4263.

#### БИС[2-(ДИФЕНИЛФОСФИНО)ЭТИЛ]ФЕНИЛФОСФИН

[ТРИФОС]

$\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{P}_3$



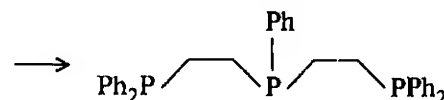
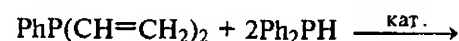
$M = 534,56$

Т. пл. 126–128 °С [1]

Белое кристаллическое вещество. Растворяется в бензоле, хлороформе, метиленхлориде.

## Получение

### Способ 1 [1]



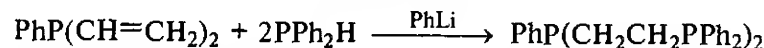
кат. = 2,2'-Азобис(изобутиронитрил)

Все операции проводят в вытяжном шкафу в атмосфере азота с использованием сухих деаэрированных растворителей!

В трехгорлую реакционную колбу вместимостью 100 мл, заполненную азотом, вносят 1,74 г (10,7 ммоль) дивинилфенилфосфина\* и 4 г (21,5 ммоль) дифенилфосфина\*\*. Колбу погружают в горячую (110 °С) масляную баню, нагревают 2 мин и добавляют 0,02 г 2,2'-азобис(изобутиронитрила). Дополнительные две порции катализатора по 0,02 г вносят через 0,5 ч и 1 ч. Через 1,25 ч образуется твердый осадок, а по прошествии 1,5 ч с начала реакции колбу вакуумируют при 140–150 °С/1 мм рт. ст. в течение 2 ч.

Образующийся белый твердый продукт растворяют в 60 мл смеси бензола с ацетоном (1:1) и добавляют 15 мл метанола, после чего упаривают в вакууме, доводя общий объем до 8 мл. В результате образуются белые кристаллы, которые отделяют на фильтре и сушат. Выход бис[2-(дифенилфосфино)этил]фенилфосфина составляет 5,2 г (91%). Т. пл. 126–129 °С. В случае дополнительной перекристаллизации из смеси бензола с метанолом выход трифоса снижается до 3,63 г (64%). Т. пл. 126–128 °С.

### Способ 2 [3]



Авторы данного метода отмечают необходимость проведения работ с фосфорорганикой в вытяжном шкафу с пропусканиемходящих газовых потоков через ловушки с окислителем. Наиболее эффективными реагентами для таких ловушек служат насыщен-

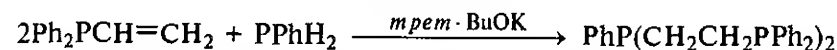
\*Дивинилфенилфосфин – бесцветная подвижная жидкость, относительно устойчива при хранении в атмосфере азота, Т. кип. 54–55,5 °С/1 мм рт. ст. Получают из дихлорфенилфосфина и винилмагнийбромиды при –40 °С с выходом 59% [2].

\*\*Дифенилфосфин получают с выходом 60–70% при взаимодействии трифенилфосфина с натрием в жидком аммиаке с последующим гидролизом водой. См. с. 138 [7].

ный раствор  $\text{KMnO}_4$ , бромная вода или смесь азотной и серной кислот (1:1).

Смесь 3 мл (3 г, 18,6 ммоль) фенилдивинилфосфина, 7 мл (6,9 г, 37,2 ммоль) дифенилфосфина, 7 мл 2М бензольно-эфирного раствора фениллития и 50 мл свежеперегнанного бензола кипятят в течение 24 ч. Затем отгоняют растворитель при 25 °С/40 мм рт. ст. Образующийся желтый пастообразный продукт промывают метанолом и сушат. В результате получают 5 г (50%) белого кристаллического бис[2-(дифенилфосфино)этил]фенилфосфина с Т. пл. 125–126 °С.

### Способ 3 [3]



Смесь 10 г (47,2 ммоль) дифенилвинилфосфина, 2,6 г (23,6 ммоль) фенилфосфина, 0,5 г (4,5 ммоль) трет-БуОК и 100 мл свежеперегнанного бензола кипятят в течение 24 ч. Затем при 25 °С/40 мм рт. ст. отгоняют растворитель, остаток промывают метанолом и сушат. После перекристаллизации из смеси бензола с метанолом получают 11 г (87%) белого кристаллического трифоса (Т. пл. 127 °С).

При эквимольном соотношении дифенилвинилфосфина и фенилфосфина выход снижается более чем на 20%.

### Другие способы

Замена бензола, используемого в синтезе в качестве растворителя, на ТГФ приводит к незначительному снижению выхода трифоса. Так, при взаимодействии 100 г (472 ммоль) дифенилвинилфосфина, 25 г (227 ммоль) фенилфосфина и 5 г (44,6 ммоль) трет-БуОК в 400 мл перегнанного ТГФ получают 90–100 г (74–83%)  $\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ .

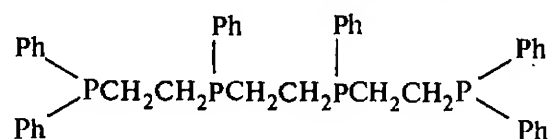
Вместо трет-БуОК в качестве катализатора можно использовать фениллитий. В результате взаимодействия 20 г (94,5 ммоль) дифенилвинилфосфина и 9 мл 1М эфирно-бензольного раствора  $\text{PhLi}$  в 150 мл свежеперегнанного бензола образуется 11 г (55%) трифоса.

### Литература

1. DuBois D. L., Myer W. H., Meeb D. W. // J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1975. № 11. P. 1011–1015.
2. Кабанчик М. И., Чжан Жун-юй, Цветков Е. Н. // Докл. АН СССР. 1960. Т. 135. № 3. С. 603–605.
3. King R. B., Kapoor P. N. // J. Am. Chem. Soc. 1971. V. 93. № 17. P. 4158–4166.

# 1,1,4,7,10,10-ГЕКСАФЕНИЛ-1,4,7,10-ТЕТРАФОСФАДЕКАН

[ТЕТРАФОС-1]



$\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{P}_4$

$M = 670,70$

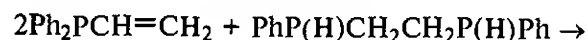
Т. пл. 155–

156 °С

167–169 °С [3]

Белое кристаллическое вещество. Растворяется в бензоле, хлороформе, метиленхлориде.

## Получение [1]



Все работы проводят в вытяжном шкафу в атмосфере инертного газа. Отходящие из реакционной колбы газы пропускают через ловушку с окислителем, в качестве которого могут быть использованы  $\text{KMnO}_4$ , бромная вода или смесь азотной и серной кислот (1:1).

Смесь 4 г (16,3 ммоль) 1,2-бис(фенилфосфино)этана\*, 7 г (33 ммоль) дифенилвинилфосфина, 0,6 г (5,4 ммоль) *трет*-BuOK и 100 мл свежеперегнанного бензола кипятят в течение 24 ч. Затем при 25 °С/40 мм рт. ст. удаляют растворитель. Остаток несколько раз промывают метанолом и перекристаллизовывают из кипящей смеси бензола с этанолом. Выход 1,1,4,7,10,10-гексафенил-1,4,7,10-тетрафосфадекана составляет 5,6 г (51%).

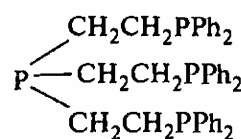
## Литература

1. King R. B., Kapoor P. N. // J. Am. Chem. Soc. 1971. V. 93. № 17. P. 4158–4166.
2. a) Issleib K., Weichmann H. // Chem. Ber. 1968. Bd. 101. S. 2191.  
b) Sommer K. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1970. Bd. 376. S. 37.
3. Aldrich. Catalog Handbook of Fine Chemicals. Milwaukee: Aldrich Chemical Company, Inc. 1992 – 1993. P. 678.

\*1,2-Бис(фенилфосфино)этан  $\text{Ph}_2\text{P(H)CH}_2\text{CH}_2\text{P(H)Ph}_2$  может быть получен при восстановлении  $\text{Ph(изо-PrO)P(O)CH}_2\text{CH}_2\text{P(O)(O-изо-Pr)Ph}$  литийалюминийгидридом [2a] либо при взаимодействии  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$  с натрием в жидком аммиаке [2б]. Последний метод приводит к образованию двух плохо разделяемых продуктов.

# ТРИС(2-ДИФЕНИЛФОСФИНОЭТИЛ)ФОСФИН

[ТЕТРАФОС-2]



$\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{P}_4$

$M = 670,70$

Т. пл. 128–130 °С [1]

131 °С [3]

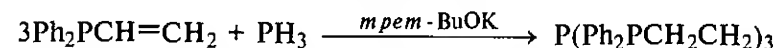
134–135 °С [4]

$\text{P(CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$

Устойчивое на воздухе белое кристаллическое вещество. Растворяется в бензоле, хлороформе, метиленхлориде.

## Получение

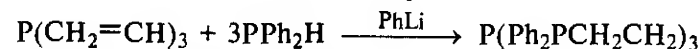
Способ 1 [1]



Все операции проводят в атмосфере азота!

Смесь 63,6 г (301 ммоль) дифенилвинилфосфина, 2 г (17,9 ммоль) *трет*-BuOK и 250 мл свежеперегнанного над  $\text{LiAlH}_4$  тетрагидрофурана нагревают до кипения. Через кипящий раствор в течение 4 ч с потоком азота пропускают фосфин  $\text{PH}_3^*$ , образующийся при прикапывании 50 мл воды к суспензии 24 г (414 ммоль) фосфида алюминия в 15 мл диоксана. Отходящий с азотом газовый поток пропускают через ловушку с бромной водой для разложения непрореагировавшего фосфина. После завершения реакции отгоняют ТГФ при 25 °С/40 мм рт. ст.; твердый бледно-желтый осадок пять раз промывают метанолом и сушат. В результате получают 62,3 г  $\text{P(Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_3$ . После двукратной перекристаллизации из смеси бензола с метанолом выход чистого трис(2-дифенилфосфиноэтил)фосфина составляет 47 г (70%).

Способ 2 [3]



Все работы проводят в вытяжном шкафу в атмосфере инертного газа. Отходящие газы пропускают через ловушку с окислите-

\* $\text{PH}_3$  – бесцветный очень ядовитый газ со своеобразным запахом. На воздухе воспламеняется при 150 °С, самовоспламенение  $\text{PH}_3$  при обычной температуре происходит только в том случае, если при его получении образовалась примесь  $\text{P}_2\text{H}_4$ . Фосфин может быть получен взаимодействием фосфида кальция с водой, действием KOH на иодид фосфония (этим способом получают чистый  $\text{PH}_3$ , без примеси  $\text{P}_2\text{H}_4$ ) или на белый фосфор, а также нагреванием фосфористой кислоты [2].

лем  $[\text{KMnO}_4]$ , бромная вода или смесь азотной и серной кислот (1:1).

Предварительно готовят тривинилфосфин. При взаимодействии 140 г (0,89 моль) бромбензола с суспензией 15 г (2,14 моль) мелко нарезанного металлического лития в 200 мл диэтилового эфира получают раствор  $\text{LiPh}$  в эфире, который в отличие от товарного продукта не содержит бензола. К отфильтрованному коричневому раствору  $\text{PhLi}$  прикапывают раствор 45 г (0,20 моль) тетравинилола в 200 мл диэтилового эфира. Образующийся белый осадок тетрафенилола медленно отделяют, а полученный в результате раствор виниллития обрабатывают 27 г (0,20 моль)  $\text{PCl}_3$ . При этом протекает экзотермическая реакция.

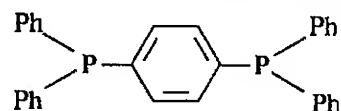
После 2 ч кипячения реакционную смесь гидролизуют насыщенным водным раствором хлорида аммония. Эфирный слой отделяют, сушат над безводным сульфатом натрия и перегоняют под азотом при атмосферном давлении. Вначале отгоняется эфир, а затем собирают фракцию при 102–116 °С, представляющую собой практически чистый тривинилфосфин. Выход тривинилфосфина 13 г (59%).

Смесь 2 г (17,8 ммоль) тривинилфосфина, 10 г (53,8 ммоль) дифенилфосфина, 10 мл 2М бензольно-эфирного раствора фениллития и 100 мл свежеперегнанного бензола кипятят в течение 20 ч. Затем при 25 °С/40 мм рт. ст. отгоняют растворитель, получая желтое масло, которое после промывки метанолом отвердевает. После осушки получают 7 г (59%) белого кристаллического  $\text{P}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_3$ , Т. пл. 131 °С.

#### Литература

1. King R. B., Kapoor R. N., Saran M. S., Kapoor P. N. // Inorg. Chem. 1971. V. 10. N 9. P. 1851–1860.
2. Руководство по неорганическому синтезу. /Под ред. Г. Брауэра. М.: Мир, 1985. Т. 2. С. 552–556.
3. King R. B., Kapoor P. N. // J. Am. Chem. Soc. 1971. V. 93. N 17. P. 4158–4166.
4. Aldrich. Catalog Handbook of Fine Chemicals. Milwaukee: Aldrich Chemical Company, Inc. 1992–1993. P. 1262.

#### 1,4-БИС(ДИФЕНИЛФОСФИНО)БЕНЗОЛ [1,1-ФЕНИЛЕНБИС(ДИФЕНИЛФОСФИН)]



$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{P}_2$

$M = 446,5$

Т. пл. 162–168 °С [2]

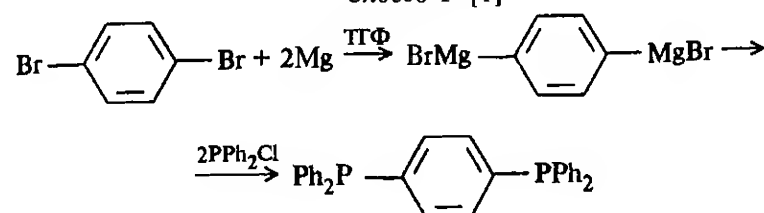
166–168,5 °С [2]

170–171 °С (Р-ОН) [3]

Кристаллическое вещество. Растворяется в ТГФ, бензоле, спирте.

#### Получение

##### Способ 1 [1]

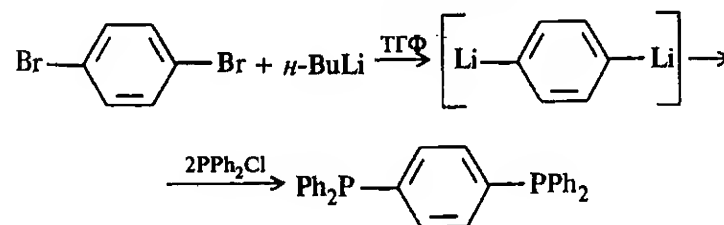


Все операции с Li- и Mg-органическими соединениями проводят в инертной атмосфере, в сухих растворителях.

В результате кипячения 36,7 г (0,155 моль) *n*-дибромбензола и 7,5 г (0,31 моль) магниевых стружек в 250 мл ТГФ в течение 8 ч получают желто-зеленую суспензию реагента Гриньяра. К нему медленно добавляют 68,4 г (0,31 моль) дифенилфосфина в 250 мл ТГФ. Смесь кипятят еще 1 ч, затем охлаждают и добавляют насыщенный раствор хлорида аммония. Органический слой декантируют, остаток экстрагируют тетрагидрофураном (500 мл×2).

Объединенные органические экстракты подвергают кратковременной осушке над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , после чего отгоняют растворитель при пониженном давлении. Образующийся бело-желтый липкий осадок дигерируют (вываривают) с изопропиловым спиртом, в результате получают 40,7 г (0,091 моль, 59%) белого порошка, плавящегося в интервале 167–172 °С. Очистку продукта проводят путем перекристаллизации из смеси бензола с метанолом или сублимации при 160–180 °С/10<sup>−4</sup> мм рт. ст.

##### Способ 2 [2]



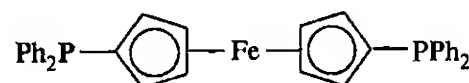
В колбу помещают 0,2 моль *n*-бутиллития в 125 мл гексана, 11,8 г (0,05 моль) *n*-дибромбензола и 1250 мл эфира. Полученную смесь кипятят 2,75 ч, затем охлаждают и, поддерживая температуру реакционной массы не выше 4 °С, добавляют 22,1 г (0,1 моль) очищенного дифенилхлорфосфина. В результате последующего удаления эфира и дигерирования (вываривания) с

метанолом и водой получают 12,9 г (0,029 моль, 58%) *n*-бис(дифенилфосфино)бензола с Т. пл. 162–168 °С и 2,5 г (11%) менее чистого продукта.

#### Литература

1. Baldwin R.A., Washburn R.M.//J. Org. Chem. 1965. V. 30. № 11. P. 3860–3866.
2. Baldwin R.A., Cheng M.T.//Ibid. 1967. V. 32. № 5. P. 1572–1577.
3. Dictionary of Organic Compounds. Fifth Edition. N. Y. – London – Toronto: Chapman and Hall. 1982. V. 1. P. 706 (B-01554).

#### 1,1'-БИС(ДИФЕНИЛФОСФИНО)ФЕРРОЦЕН



$$M = 554,3902$$

Т. пл. 183–184 °С [1]

182–184 °С [2]

186–188 °С [3]

(бензол/петрол. эфир)

Желто-оранжевые игольчатые кристаллы. Растворяется в бензоле, гексане, диоксане.

#### Получение [1]



Используемый в синтезе *N,N,N',N'*-тетраметилэтилендиамин (ТМЭДА) сушат над гидроксидом натрия или оксидом бария и перегоняют в атмосфере азота, Т. кип. 121–122 °С. Ферроцен чистят путем экстракции из гексана в аппарате Сокслета.

В трехгорлую колбу вместимостью 3 л, снабженную мешалкой, обратным холодильником и патрубком для ввода инертного газа, помещают раствор 46,5 г (0,25 моль) ферроцена в 1500 мл сухого гексана. К нему при перемешивании в течение 0,5 ч в атмосфере азота добавляют смесь 60,3 г (0,52 моль) ТМЭДА и 315 мл (0,513 моль) 15,2%-го (~1,63 *M*) раствора *n*-BuLi в гексане. Полученный раствор\* перемешивают в течение 4,5 ч при комнатной температуре. Затем, продолжая перемешивание, прикапывают 20 мин раствор 95 мл (0,51 моль) дифенилхлорфосфина в 100 мл гексана; при этом температура реакционной смеси поднимается до 48 °С.

\* $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Li})_2\text{Fe} \cdot \text{ТМЭДА}$  – пирофорное вещество. Необходимо соблюдать меры предосторожности.

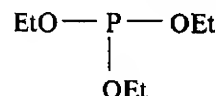
После двух часов перемешивания в атмосфере азота реакционную массу осторожно разлагают 100 мл дистиллированной воды. Верхний гексановый слой декантируют, оставшийся коричнево-оранжевый твердый осадок промывают дистиллированной водой (250 мл × 3) и растворяют в 400 мл горячего диоксана. При охлаждении полученного раствора образуются оранжевые кристаллы (63,7 г, 46%) с Т. пл. 181–183 °С. Дополнительную порцию менее чистого продукта получают путем упаривания маточника на роторном испарителе. Общий выход 1,1'-бис(дифенилфосфин)ферроцена составляет 70 г (51%). После перекристаллизации из смеси бензола с гептаном (1:2) получают продукт высокой степени чистоты (Т. пл. 183–184 °С).

#### Литература

1. Bishop J.J., Davison A., Katcher M.Z. e. a.//J. Organomet. Chem. 1971. V. 27. № 2. P. 241–249.
2. Sollott G.P., Snead J.L., Portnoy S. e. a.//U. S. Dep. Comm. Office Tech. Services, A.D. G11869, 1965. V. II. P. 441–452; C. A. 1965. V. 63. № 13, 18147b.
3. Dictionary of Organic Compounds. Fifth Edition. N. Y. – London – Toronto: Chapman and Hall. 1982. V. 1. P. 707.

#### ТРИЭТИЛФОСФИТ

[ТРИЭТИЛОВЫЙ ЭФИР ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ]



$$M = 166,16$$

Т. кип. 57–58 °С/16 мм рт. ст. [1]

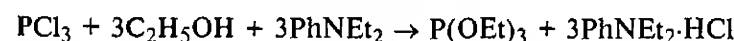
49 °С/12 мм рт. ст. [2]

$$n_D^{25} = 1,4104\text{--}1,4106 \text{ [1]}$$

$$d_4^{20} = 0,963 \text{ [1, 2]}$$

Бесцветное вещество. Не растворяется в воде.

#### Получение [1]



Синтез проводят в трехлитровой трехгорлой колбе, снабженной мешалкой с затвором, эффективным обратным холодильником и капельной воронкой емкостью 500 мл. Капельную воронку соединяют с колбой при помощи стеклянной трубки диаметром 20 мм и длиной 10 см. Эту трубку укрепляют в горле колбы с помощью кусочка резиновой трубки. При таком способе соединения легко следить за скоростью прибавления трихлорида фосфора и избежать забивания трубки в результате образования обильного осадка хлороводородной соли диэтиланилина.

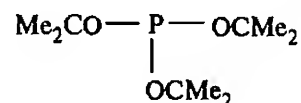
В колбу помещают раствор 138 г (175 мл, 3 моль) абсолютно-го этилового спирта и 447 г (477 мл, 3 моль) свежеперегнанного диэтиланилина в 1 л сухого петролейного эфира (Т. кип. 40–60 °C). В капельную воронку наливают раствор 137,5 г (87,5 мл, 1 моль) свежеперегнанного трихлорида фосфора в 400 мл того же растворителя. Колбу охлаждают в бане с холодной водой. При интенсивном перемешивании к ее содержимому прибавляют раствор  $\text{PCl}_3$  с такой скоростью, чтобы к концу прибавления смесь спокойно кипела. [Если не будет обеспечено эффективное перемешивание, может произойти частичное выделение хлороводорода и одна из этильных групп отщепится в виде этилхлорида, что приведет к появлению кислого диэтилового эфира фосфористой кислоты в конечном дистиллате.]

После того как прибавление будет закончено, что занимает около получаса, смесь при перемешивании нагревают еще 1 ч, поддерживая слабое кипение. Суспензию, содержащую обильный осадок хлороводородной соли диэтиланилина, охлаждают и фильтруют с отсасыванием через воронку со стеклянным фильтром. Соль амина тщательно отжимают и промывают пятью порциями сухого петролейного эфира (Т. кип. 40–60 °C) по 100 мл. Фильтрат и промывную жидкость соединяют и раствор упаривают, для чего растворитель отгоняют на водяной бане, применяя елочный дефлегматор высотой 75 см. Остаток переносят в грушевидную колбу и перегоняют в вакууме водоструйного насоса с тем же дефлегматором. После отделения небольшого головного погона, собирают основной продукт при 57–58 °C/16 мм рт. ст. (51–52 °C/13 мм, 43–44 °C/10 мм).

Выход триэтилфосфита составляет 138 г (83%). Регенерированный петролейный эфир и головной погон содержат некоторое количество триэтилфосфита. При использовании их в следующем синтезе выход увеличивается до 86–90%.

Аналогично, применяя вместо этилового спирта безводный изопропиловый, получают следующее соединение:

#### ТРИИЗОПРОПИЛФОСФИТ



$M = 208,24$

Т. кип. 43,5 °C/1 мм рт. ст. [1]

63–64 °C/11 мм рт. ст. [2, с. 5532]

$n_D^{25} = 1,4080$  [1],  $n_D^{20} = 1,4104$  [2, с. 5532]

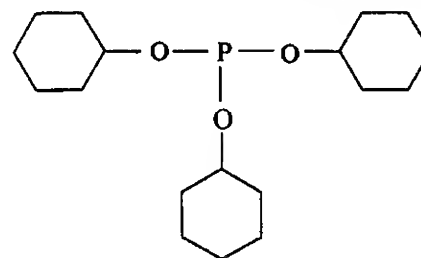
$d_4^{17} = 0,917$  [1],  $d_4^{20} = 0,844$  [2, с. 5532]

Бесцветная жидкость.

#### Литература

1. Синтезы органических препаратов. М.: Издательство, 1953. Сб. 4, с. 492–493.
2. Dictionary of Organic Compounds. N. Y. – London – Toronto: Chapman and Hall, 1982. V. 5. P. 5473.
3. Schuetz R.D., Jacobs R.L. // J. Org. Chem. 1961. V. 26. № 9. P. 3467–3471.

#### ТРИЦИКЛОГЕКСИЛФОСФИТ



$M = 328,4306$

Т. кип. 126–128 °C/

0,55 мм рт. ст. [2]

175–176 °C/

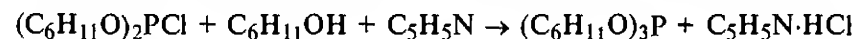
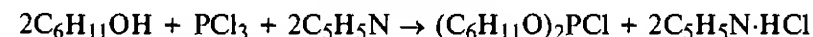
1 мм рт. ст. [1]

Т. пл. 73–74 °C [2]

60–75 °C [1]

Бесцветные прозрачные гигроскопичные кристаллы, на воздухе немедленно расплавляются.

#### Получение [1]



К эфирному раствору 100 г (1 моль) циклогексанола и 79 г (1 моль) пиридина при перемешивании приливают эфирный раствор 69 г (0,5 моль) трихлорида фосфора. Реакция идет с разогревом в течение 4 ч. На другой день отстоявшийся эфирный слой сливают в перегонную колбу и туда же добавляют эфир после декантирования осадка. После удаления эфира остаток разгоняют в вакууме при 1 мм рт. ст. Сначала отгоняется мутноватая жидкость (40–140 °C/1 мм рт. ст.), затем при 140–160 °C/1 мм рт. ст. – хлорангидрид дициклогексилфосфористой кислоты. (При нагревании выше 160 °C содержимое колбы почти мгновенно вспенивается и наступает полное разложение.) После двух перегонок получают 61 г (45%) хлорангидрида, представляющего собой бесцветную подвижную, слабо дымящую жидкость с Т. кип. 152–153 °C/1 мм рт. ст.,  $n_D^{20} = 1,4852$ ,  $d_4^{20} = 1,0811$ .

Исходя из хлорангидрида, можно получить трициклогексилфосфит тремя способами.



*Способ 1*  
*В присутствии пиридина*

К эфирному раствору 11,7 г (0,14 моль) циклогексана и 9,2 г (0,016 моль) пиридина постепенно, при работающей мешалке, приливают эфирный раствор 31 г (0,016 моль) хлорангидрида дициклогексилфосфористой кислоты. По окончании реакции кристаллический осадок быстро отфильтровывают и промывают свежей порцией абсолютного эфира. После удаления эфира фильтрат разгоняют при 1 мм рт. ст., получая три фракции: фракция I – Т. кип. 65–158 °C/1 мм рт. ст. (4,5 г); фракция II – Т. кип. 158–168 °C/1 мм рт. ст. (11,5 г); фракция III – Т. кип. 168–180 °C/1 мм рт. ст. (15,6 г). После повторной перегонки фракций II и III получают 16 г (41%) трициклогексилфосфита в виде бесцветной густой жидкости с Т. кип. 175–176 °C/1 мм рт. ст. Через некоторое время вся жидкость в приемнике застывает в массу бесцветных прозрачных, частично слипшихся между собой кристаллов.

*Способ 2*  
*В присутствии диметиланилина*

К эфирному раствору 3,8 г (0,038 моль) циклогексанола и 4,5 г (–0,038 моль) диметиланилина приливают эфирный раствор 10 г (–0,038 моль) хлорангидрида. Отстоявшийся эфирный слой сливают в перегонную колбу. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме при 1 мм рт. ст., выделяя следующие фракции: фракция I – 50–150 °C/1 мм рт. ст. (1,3 г); фракция II – 150–160 °C/1 мм рт. ст. (4,2 г); фракция III – 160–180 °C/1 мм рт. ст. (5,5 г). После повторной перегонки фракции III получают 4 г (32%) трициклогексилфосфита с Т. кип. 175–176 °C/1 мм рт. ст., которые закристаллизовываются в приемнике.

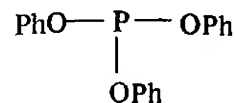
*Способ 3*  
*Действием хлорангидрида на алкоголь циклогексанола*

К эфирному раствору алкоголята циклогексанола, приготовленного из 0,87 г (0,038 моль) металлического натрия и 3,8 г (0,038 моль) циклогексанола, приливают эфирный раствор 10 г (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O)<sub>2</sub>PCl. Образующийся осадок отфильтровывают, фильтрат подвергают перегонке. Оставшееся густое масло после удаления эфира перегоняется при 175–176 °C и полностью закристаллизовывается в приемнике. Выход трициклогексилфосфита 7,8 г (63%).

Литература

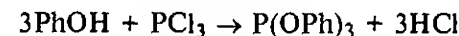
1. Арбузов А.Е., Валитова Ф.Г./Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1952. № 5. С. 801–808.
2. Dictionary of Organic Compounds. N. Y. – London – Toronto: Chapman and Hall, 1982. № 5. P. 5454.

ТРИФЕНИЛФОСФИТ



$M = 310,2884$   
Т. кип. 183–184 °C/1 мм рт. ст. [1]  
209–210 °C/1 мм рт. ст. [2]  
Т. пл. 21–23 °C [1]  
17–22 °C [2]  
 $n_D^{25} = 1,5890$  [1]  
 $d_{25}^{25} = 1,183$  [1]

Получение [1]



В реактор, снабженный мешалкой, капельной воронкой, термометром и эффективным обратным холодильником, загружают 310 г (3,3 моль) фенола. При температуре, несколько превышающей Т. пл. фенола, при перемешивании осторожно добавляют 137,5 г (1 моль) PCl<sub>3</sub>. Температура реакционной смеси на начальной стадии несколько повышается. Однако затем, по мере накопления побочного продукта HCl, реакция становится эндотермической, и происходит выделение HCl.

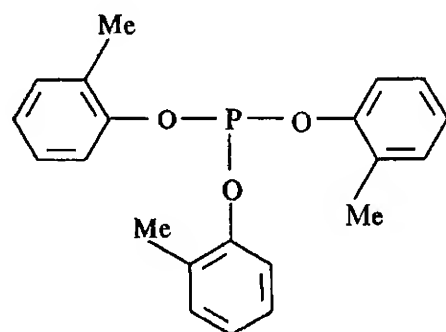
После прибавления PCl<sub>3</sub> реакционную смесь перемешивают до тех пор, пока не прекратится самопроизвольное охлаждение. Затем реакционную массу осторожно нагревают до кипения, при этом для предотвращения засорения твердым фенолом в обратный холодильник подается теплая вода. Реакционную массу кипятят при перемешивании, пока скорость выделения HCl не станет менее 0,01 моль/ч или не стабилизируется температура кипения.

По окончании реакции содержимое колбы представляет собой раствор фенола в трифенилфосфите. Смесь легко разделяется с помощью перегонки при пониженном давлении. В результате выделяют 291 г (94%) (PhO)<sub>3</sub>P.

Аналогичным образом из 1 моль PCl<sub>3</sub> и 3,3 моль соответствующего замещенного фенола получают следующие соединения.



ТРИС(2-МЕТИЛФЕНИЛ)ФОСФИТ  
[ТРИ(*o*-ТОЛИЛ)ФОСФИТ]



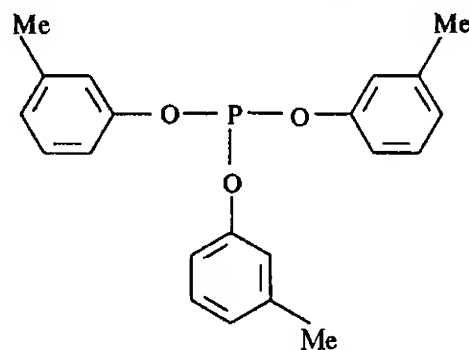
$C_{21}H_{21}O_3P$

$M = 352,3688$   
Т. кип. 193–194 °C/  
1 мм рт. ст.  
 $n_D^{25} = 1,5760$   
 $d_{25}^{25} = 1,1195$

$P(O-o-Tol)_3$

Выход 85,3% (300 г).

ТРИС(3-МЕТИЛФЕНИЛ)ФОСФИТ  
[ТРИ(*m*-ТОЛИЛ)ФОСФИТ]



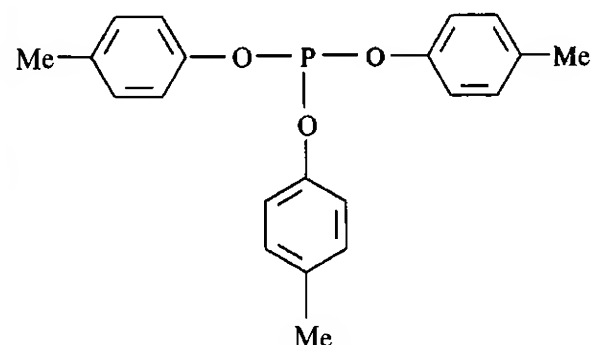
$C_{21}H_{21}O_3P$

$M = 352,3688$   
Т. кип. 188 °C/  
1 мм рт. ст.  
 $n_D^{25} = 1,5734$   
 $d_{25}^{25} = 1,1195$

$P(O-m-Tol)_3$

Выход 88,3% (310,5 г).

ТРИС(4-МЕТИЛФЕНИЛ)ФОСФИТ  
[ТРИ(*n*-ТОЛИЛ)ФОСФИТ]



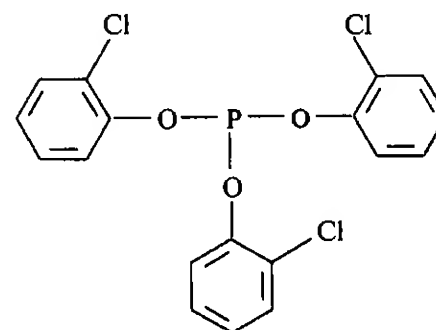
$C_{21}H_{21}O_3P$

$M = 352,3688$   
Т. кип. 194 °C/  
1 мм рт. ст.  
 $n_D^{25} = 1,5734$   
 $d_{25}^{25} = 1,1107$

$P(O-n-Tol)_3$

Выход 85,7% (301 г).

ТРИС(2-ХЛОРФЕНИЛ)ФОСФИТ



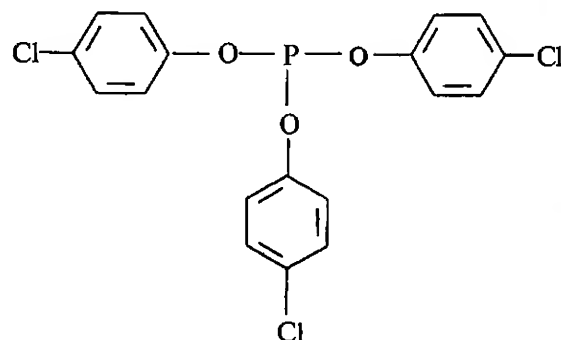
$C_{18}H_{12}Cl_3O_3P$

$M = 413,6237$   
Т. кип. 230 °C/3 мм рт. ст.  
 $n_D^{25} = 1,6041$

$P(O-o-C_6H_4Cl)_3$

Выход 88% (363,8 г).

### ТРИС(4-ХЛОРФЕНИЛ)ФОСФИТ



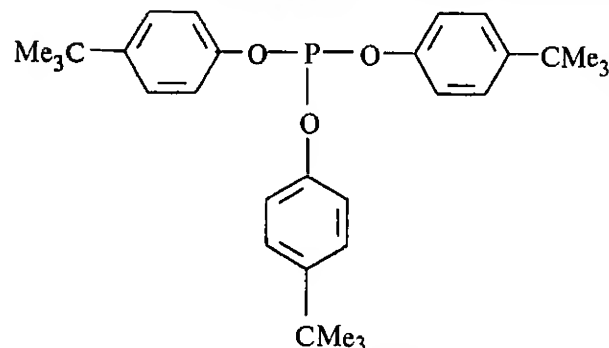
$C_{18}H_{12}Cl_3O_3P$

$M = 413,6237$   
Т. кип.  $207^\circ C$ /  
1,5 мм рт. ст.  
Т. пл.  $48-50^\circ C$  (из  
бензола и гексана)

$P(O-n-C_6H_4Cl)_3$

Выход 92,7% (383,8 г).

### ТРИС(4-трет-БУТИЛФЕНИЛ)ФОСФИТ



$C_{30}H_{39}O_3P$

$M = 478,61$   
Т. кип.  $253-254^\circ C$ /  
1 мм рт. ст.  
Т. пл.  $75^\circ C$

$P(O-n-C_6H_4Bu-трет)_3$

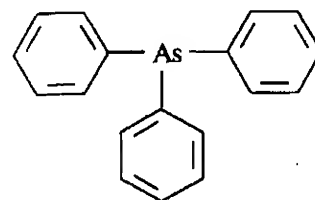
Выход 72,1% (344,2 г).

### Литература

1. Walsh E.N.//J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. № 12. P. 3023-3026.
2. Gottlieb H.B.//Ibid. 1932. V. 54. № 2. P. 748-750.

### ТРИФЕНИЛАРСИН

$C_{18}H_{15}As$



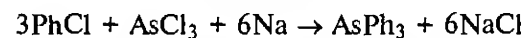
$M = 306,2381$

Т. кип.  $232-234^\circ C$ /14 мм рт. ст. [2]  
Т. пл.  $61^\circ C$  [1]

$AsPh_3$

Бесцветные пластинчатые кристаллы, обладают высокой токсичностью.

### Получение [1]



Все стадии данного синтеза необходимо проводить в вытяжном шкафу с соблюдением мер безопасности, так как могут выделяться летучие мышьяковистые соединения!

В круглодонную трехгорлую колбу вместимостью 2 л под слой 900 мл бензола вносят 130 г (5,65 моль) порошкообразного натрия. Колбу снабжают шариковым холодильником, механической мешалкой Гершберга с ртутным затвором и капельной воронкой емкостью 500 мл, в которую помещают смесь 170 г (0,94 моль) трихлорида мышьяка и 272 г (2,42 моль) хлорбензола. В колбу вводят по каплям 10 мл указанной смеси, после чего содержимое колбы перемешивают и нагревают на паровой бане до тех пор, пока оно не потемнеет и самопроизвольно не закипит. После этого паровую баню отставляют, а оставшуюся в капельной воронке смесь прибавляют по каплям при перемешивании в течение 1-1,5 ч с такой скоростью, чтобы в колбе поддерживалось спокойное кипение (если смесь трихлорида мышьяка и хлорбензола прибавлять слишком быстро, то реакция будет протекать бурно и ее скорость придется регулировать при помощи охлаждающей бани).

Когда реакция будет закончена, реакционную смесь перемешивают и кипятят на паровой бане в течение еще 12 ч. Затем содержимое колбы фильтруют через большую воронку Бюхнера и фильтрат собирают в трехлитровую склянку для отсасывания. Остаток промывают на воронке двумя порциями горячего бензола по 200 мл, отжимают как можно суше, а затем переносят в литровый стакан, кипятят с 300 мл бензола и фильтруют, применяя для этого ту же воронку и ту же склянку для отсасывания. Указанный процесс экстрагирования повторяют два раза.

Из соединенных вместе бензольных фильтратов отгоняют на паровой бане бензол.

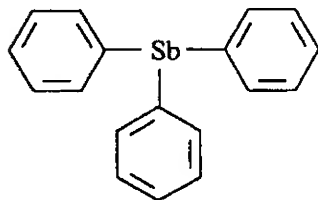
Колбу, содержащую оставшееся красное масло, присоединяют к водоструйному насосу и нагревают в вакууме на масляной бане при 110–120 °С в течение 2 ч для удаления непрореагировавших исходных веществ. После охлаждения неочищенный трифенилларсин застывает в виде светлорусого твердого вещества с Т. пл. 57–59 °С. Выход составляет 230–240 г (93–97%).

Сырой препарат растворяют в горячем 95%-м этиловом спирте (650–700 мл) и помещают на ночь в холодильный шкаф. Выделившиеся кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают тем же растворителем (50 мл). Выход составляет 218–225 г (88–91%).

#### Литература

1. Синтезы органических препаратов. М.: Издательство, 1953. Сб. 4. С. 533–536; *Schriner R.L., Wolf C.N.* // *Org. Synth.* 1950. V. 30. P. 95.
2. Dictionary of Organic Compounds. Fifth Edition. N. Y. – London – Toronto: Chapman and Hall. 1982. V. 5. P. 5612 (T-04270).

#### ТРИФЕНИЛСТИБИН



$\text{SbPh}_3$



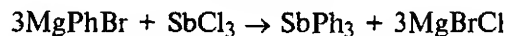
$$M = 353,0665$$

$$\text{Т. кип. } 220\text{ }^\circ\text{C}/10\text{ мм рт. ст. [2]}$$

$$\text{Т. пл. } 53\text{ }^\circ\text{C [2], } 50\text{ }^\circ\text{C [1]}$$

Кристаллическое вещество (призмы из петролейного эфира). Растворяется в углеводородах, эфире.

#### Получение



*Процесс проводят в атмосфере инертного газа!*

В двухлитровую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником и делительной воронкой, помещают 40 г (1,65 моль) магниевых стружек, 200 мл сухого эфира и 100 мл смеси, состоящей из 260 г (1,65 моль) сухого бромбензола и 800 мл абсолютного эфира. Как только реакция начнется, добавляют еще 200 мл абсолютного эфира и прикапывают оставшееся количество рас-

твор бромбензола с такой скоростью, чтобы масса слабо кипела, на что обычно требуется около 2 ч. Время прибавления можно сократить, если реакционную массу охлаждать погружением колбы в холодную воду.

После прибавления всего бромбензола через делительную воронку медленно приливают раствор 114 г (0,5 моль) свежеперегнанного трихлорида сурьмы (Т. пл. 67–73 °С) в 300 мл абсолютного эфира. Со свежеперегнанным продуктом реакция протекает гладко и быстро. При использовании несвежеперегнанного трихлорида сурьмы для начала реакции массу необходимо предварительно слегка подогреть. По прибавлении всего количества  $\text{SbCl}_3$  (на что требуется 1–2 ч) смесь кипятят на водяной бане еще в течение часа.

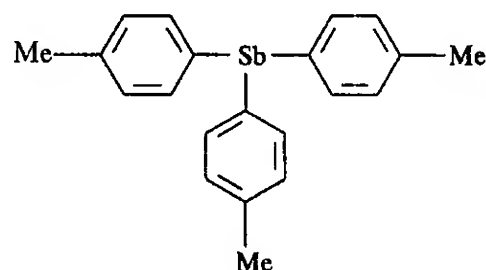
После охлаждения реакционную массу медленно выливают при помешивании в 4 л смеси льда и воды (гидролиз производят только водой, так как минеральные кислоты разлагают трифенилстибин). При хорошем перемешивании большая часть трифенилстибина переходит в эфирный слой.

Смесь фильтруют через воронку Бюхнера, а так как во время фильтрования некоторое количество эфира испаряется и часть трифенилстибина остается на фильтре вместе с гидроксидом магния, остаток на фильтре трижды экстрагируют эфиром, порциями по 100 мл. Водный слой отделяют и экстрагируют эфиром (200 мл  $\times$  2). Соединенные эфирные вытяжки медленно упаривают на водяной бане для удаления эфира. В результате в колбе остается желтый полутвердый остаток, который по охлаждении застывает в белую твердую массу. Выход сырого трифенилстибина с Т. пл. 49 °С составляет 145–160 г (82–90%).

Для удаления небольшого количества дифенила 90 г сырого трифенилстибина растворяют в 200 мл петролейного эфира (Т. кип. 40–50 °С) при нагревании на водяной бане. Обычно остается небольшой нерастворимый остаток, который отфильтровывают, а фильтрат охлаждают.

Трифенилстибин выделяется в виде небольших призм, выход 58–65 г. При дальнейшем упаривании фильтрата приблизительно до объема 50 мл и охлаждении выделяют еще 15–20 г продукта. Т. пл. обеих порций 50 °С.

Аналогично получают метилзамещенный трифенилстибин.

**ТРИС(4-МЕТИЛФЕНИЛ)СТИБИН**[ТРИ-*n*-ТОЛИЛСТИБИН] $C_{21}H_{21}Sb$  $M = 395,1469$ 

Т. пл. 125–126 °С

 $Sb(Tol)_3$ 

Из 282 г (1,65 моль) *n*-бромтолуола получают 150–157 г (77–80%) неочищенного три-*n*-толилстибина. После перекристаллизации из метанола или эфира продукт плавится при 125–126 °С. Реакция протекает более бурно, чем в случае трифенилстибина, поэтому вначале реакционную массу необходимо охлаждать.

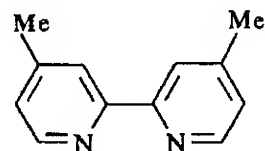
## Литература

1. Dictionary of Organic Compounds. Fifth Edition. N. Y. – London – Toronto: Chapman and Hall. 1982. V. 5. P. 5621 (T-04350); Синтезы органических препаратов. М.: Издательство, 1949. Сб. 1. С. 425–426.

**4,4'-ДИМЕТИЛ-2,2'-БИПИРИДИЛ**

[4,4'-ДИМЕТИЛ-2,2'-ДИПИРИДИЛ]

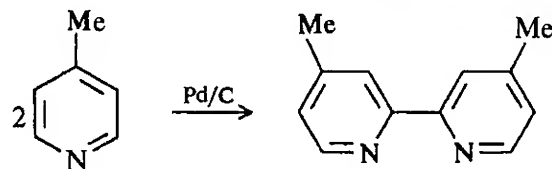
[2,2'-БИ-4-ПИКОЛИН]

 $C_{12}H_{12}N_2$  $M = 184,24$ 

Т. пл. 175–179 °С [1, 2]

Бесцветные кристаллы; легко растворяются в спирте, эфире.

## Получение [1]



Смесь 700 мл свежеперегнанного 4-пиколина\* и 28 г палладия (10% на угле) кипятят в течение 3 дней. После добавления 250 мл горячего бензола кипячение продолжают еще 0,5 ч. Реакционную массу фильтруют в горячем виде, освобождаясь таким образом от катализатора. Фильтрат упаривают при пониженном давлении по 300 мл. При этом выпадают почти бесцветные кристаллы 4,4'-диметил-2,2'-бипиридила. После перекристаллизации из этилацетата получают 40 г целевого продукта.

## Литература

1. Sprintchnik G., Sprintchnik H.W., Kirsch P.P., Whitten D.G.//J. Am. Chem. Soc. V. 99. № 15. P. 4947–4954.  
2. Dictionary of Organic Compounds. Fifth Edition. N. Y. – London – Toronto: Chapman and Hall. 1982. V. 2. P. 2094 (D-05793).

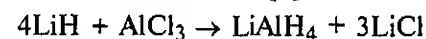
**Глава 3****ВОССТАНОВИТЕЛИ  
(АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ)****АЛЮМОГИДРИД ЛИТИЯ** $LiAlH_4$  $H_4AlLi$  $M = 37,95$ 

Т. пл. 125 °С (разл.) [1]

Кристаллическое вещество белого или серого (в зависимости от длительности хранения) цвета. Стабильно при комнатной температуре и на сухом воздухе. Воспламеняется при соприкосновении с водой. Алюмогидрид лития нерастворим в ароматических и алифатических углеводородах, хорошо растворим в полярных растворителях. Эфирные растворы метастабильны и самопроизвольно разлагаются под действием мелкодисперсных примесей металлов. Эти растворы можно стабилизировать путем добавления измельченного гидроксида лития.

## Получение

Способ 1 [2]

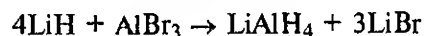


Процесс может быть успешно осуществлен лишь при соблюдении весьма жестких требований, а именно: предварительном

\* Легковоспламеняющаяся токсичная жидкость. Действует раздражающе на слизистую оболочку.

измельчении исходного гидрида лития до размера частиц не более 0,15 мм, наличии затравки, использовании 10%-го избытка LiH.

#### Способ 2 [3]



Замена хлорида алюминия на бромид устраняет необходимость тщательного измельчения гидрида лития [3]. В этом случае размер частиц LiH может быть от горошины до ореха. Однако в результате получают эфирный раствор LiAlH<sub>4</sub>, насыщенный LiBr.

#### Способ 3 [4]

Удобный лабораторный метод синтеза эфирных растворов LiAlH<sub>4</sub>, свободных от LiBr, заключается в иницировании реакции LiH с AlCl<sub>3</sub> бромидом алюминия, вводимым в количестве 0,5–1% от AlCl<sub>3</sub>.

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 2,5 моль LiH (измельченного до размеров горошины), содержащего 90% активного продукта и 50 мл эфира. При непрерывном перемешивании добавляют раствор AlBr<sub>3</sub> (0,002 моль), полученный при взаимодействии 0,07 г алюминия и 0,48 г брома в 10 мл абсолютного эфира. Через 15–20 мин начинают прибавление эфирного раствора AlCl<sub>3</sub> (0,5 моль) с такой скоростью, чтобы эфир в колбе равномерно кипел. Реакция заканчивается в течение 2–2,5 ч; реакционная масса передавливается через стеклянный фильтр.

#### Литература

1. Handbook of Chemistry and Physics.//Ed. by Robert C. Weast, Ph. D. Cleveland: CRC Press, 1973–1974. В-103.
2. Finholt A.E., Bond A.C., Schlesinger H.J.//J. Am. Chem. Soc. 1947. V. 69. № 5. P. 1199–1203.
3. Wiberg E., Schmidt M.//Z. Naturforsch. 1952. Bd. 7B. S. 59–60.
4. Семенов К.Н., Турова Н.Я., Уразбаева Р.Н.//Ж. неорг. химии. 1960. Т. 5. № 2. С. 508.

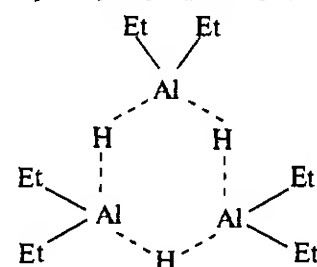
#### ДИЭТИЛАЛЮМИНИЙГИДРИД



$$M = 86,112$$

Молекула тримерна [3]

Тример: Три(μ-гидро)-трис(диэтилалюминий)



$$M = 258,336$$

Т. кип. 55–56 °C/10<sup>-3</sup> мм рт. ст. [1]

77 °C/1 мм рт. ст. [2]

Т. пл. –60 °C [3]

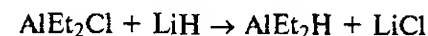
$$\rho^{20} = 0,808 \text{ г/см}^3$$

Конформация по типу циклогексана (кресло) [3]

Бесцветная прозрачная жидкость, чувствительная к воздуху и влаге.

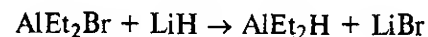
#### Получение

##### Способ 1 [1]



Данный метод весьма сложен в исполнении, так как предусматривает использование тонкоизмельченного гидрида лития, центрифугирование чувствительной к воздуху реакционной массы, перегонку в высоком вакууме (10<sup>-3</sup>–10<sup>-4</sup> мм рт. ст.).

##### Способ 2 [2]

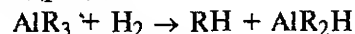


Вовлечение в реакцию с гидридом лития диэтилалюминийбромида значительно упрощает синтез: вследствие растворимости бромида лития в эфире не требуется тонкого измельчения гидрида лития; диэтилалюминийгидрид отделяется растворением в бензоле, что позволяет избежать центрифугирования.

К 24 г (0,14 моль) AlEt<sub>2</sub>Br при перемешивании приливают по каплям 15,5 мл (0,14 моль) абсолютного эфира. К образовавшемуся эфирату добавляют 1,45 г (0,18 моль) разбавленного гидрида лития, смесь перемешивают при 50–60 °C в течение 1 ч. Затем приливают 20 мл бензола и после выпадения осадка жидкость осторожно сифонируют. Эту операцию повторяют 4 раза. Отгоняют растворитель, оставшуюся часть нагревают в вакууме (1 мм рт. ст.) при 50–60 °C в течение 40–60 мин для удаления остатков эфира и разрушения эфирата диэтилалюминийгидрида. Последующей перегонкой выделяют 11,5 г (92%) диэтилалюминийгидрида.

### Способ 3 [4]

Существует также путь перехода от алюминийтриалкилов к диалкилалюминийгидридам:



В железный автоклав емкостью 200 см<sup>3</sup> загружают в атмосфере азота 67 г (0,6 моль) триэтилалюминия, нагнетают водород до давления 185 атм и нагревают не выше 145 °С. Давление снижается от 250 до 190 атм в течение 15 ч. После охлаждения и отдувки газов (водород и этан) выгружают всего 45 г бесцветной жидкости. Она состоит из диэтилалюминийгидрида (80%) и непрореагировавшего триэтилалюминия (20%). Путем перегонки получают 35 г диэтилалюминийгидрида (Т. кип. 65–75 °С/0,7 мм рт. ст.).

Диэтилалюминийгалогениды легко восстанавливаются в диалкилалюминийгидриды гидридом натрия в углеводородной среде в присутствии в качестве затравки соответствующего диалкилалюминийгидрида или триалкилалюминия [5].

### Литература

1. Ziegler K., Gellert H.G., Martin H. e. a.//Justus Liebigs Ann. Chem. 1954. Bd. 589. H. 2. S. 91–121.
2. Захаркин Л.И., Хорлина И.М.//Изв. АН СССР, ОХН. 1960. № 1. С. 142.
3. Comprehensive Organometallic Chemistry. Ed. by G. Wilkinson. Oxford – N. Y. – Toronto – Sydney – Paris – Frankfurt: Pergamon Press, 1982. V. 1. P. 583–584.
4. Ziegler K., Gellert H.G., Lehmkuhl H. e. a.//Justus Liebigs Ann. Chem. 1960. Bd. 629. S. 1.
5. Захаркин Л.И., Хорлина И.М.//Изв. АН СССР. ОХН. 1961. № 10. С. 1894–1895.

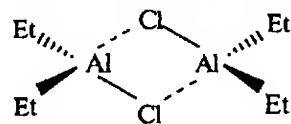
### ДИЭТИЛАЛЮМИНИЙХЛОРИД



$$M = 120,558$$

Молекула димерна [5, 6]

Димер: Ди(μ-хлоро)-бис(диэтилалюминий)



$$M = 241,115$$

Т. кип. 125–126 °С/50 мм рт. ст. [1]

65–66 °С/2 мм рт. ст. [3]

55 °С/3 мм рт. ст. [4]

Т. пл. –75 °С [5]

–85 °С [6]

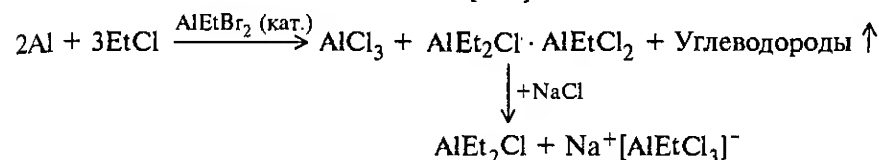
Т. самовоспл. –60 °С (94%) [7]

$\rho^{25} = 0,961 \text{ г/см}^3$  [6]

Бесцветная жидкость, воспламеняющаяся на воздухе.

### Получение

#### Способ 1 [1–3]



В основу препаративного метода получения диэтилалюминийхлорида положена реакция алкилгалогенидов с металлическим алюминием [1, 2]. В качестве исходного реагента используется летучий EtCl, поэтому процесс предпочтительнее проводить в автоклаве.

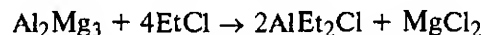
К 76 г алюминиевых стружек, помещенных в автоклав вместимостью 1 л с мешалкой, добавляют 1,4 г AlEtBr<sub>2</sub> в качестве катализатора. Автоклав завинчивают, охлаждают и эвакуируют.

В несколько приемов вводят 149 г этилхлорида. Так как реакция имеет индукционный период и экзотермична, необходимо тщательно соблюдать температурный режим (25–30 °С). При температуре 50–60 °С происходит бурное разложение с выделением газообразных углеводородов, образованием галогенида алюминия и смолы (необходимо применять автоклав и манометр, рассчитанные не менее чем на 300 атм).

При аккуратном проведении процесса давление повышается не более чем на 2 атм. Когда весь этилхлорид вступит в реакцию, температура падает. Образующийся алюминийсесквихлорид перекачивают по сифону автоклава в ампулу под током аргона, а затем перегоняют на колонке Подбильняка при этом отбирается фракция, отгоняющаяся при 120–126 °С/50 мм рт. ст.

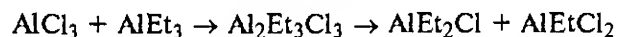
Далее диэтилалюминийхлорид выделяют путем обработки полученной смеси AlEt<sub>2</sub>Cl и AlEtCl<sub>2</sub> хлоридом натрия [3]. Для этого 138 г (0,56 моль) этилалюминийсесквихлорида и 40 г (0,67 моль) прокаленного хлорида натрия перемешивают в течение 2 ч при 200–220 °С. Происходит образование двух жидких несмешивающихся слоев: верхний слой – диэтилалюминийхлорид, нижний – комплексное соединение этилалюминийдихлорида с хлоридом натрия, которое при охлаждении кристаллизуется. При перегонке вначале отгоняется свободный диэтилалюминийхлорид с Т. кип. 65–66 °С/2 мм рт. ст. Затем при повышении температуры бани до 250 °С за счет разложения комплекса выделяется дополнительное количество AlEt<sub>2</sub>Cl. Всего получают 85 г (85%) диэтилалюминийхлорида.

### Способ 2 [1]



Для прямого синтеза диэтилалюминийхлорида используют сплав Mg и Al, взятых с стехиометрическим соотношением в соответствии с уравнением.

### Способ 3 [1]



При наличии готового  $\text{AlEt}_3$  диэтилалюминийхлорид получают в одну стадию из  $\text{AlCl}_3$  или  $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$  с выходом от 70 до 90%.

### Литература

1. Grosse A.V., Mavity J.M.//J. Org. Chem. 1940. V. 5. P. 106-121; C. A. 1940. V. 34. № 10, 32361.
2. Hnizda V.F., Kraus C.A.//J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. № 9. P. 2276.
3. Захаркин Л.И., Хорлина И.М.//Ж. общей химии. 1960. Т. 30. № 6. С. 1926-1929.
4. Pawlenko S.//Chem. Ber. 1969. Bd. 102. № 6. S. 1937-1943.
5. Dictionary of Organometallic Compounds. London - N. Y. - Toronto: Chapman and Hall, 1984. V. 1. P. 34 (Al-00070).
6. Comprehensive Organometallic Chemistry. The Synthesis, Reactions and Structures of Organometallic Compounds. Ed. by G. Wilkinson. Oxford - N. Y. - Toronto - Sydney - Paris - Frankfurt: Pergamon Press, 1982. V. 1. P. 583-584.
7. Баратов А.Н., Вогман Л.П., Разина Н.И., Лоскутова И.Б.//Хим.пром. 1972. № 8. С. 29-31.

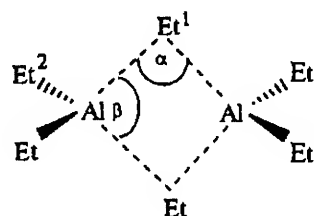
### ТРИЭТИЛАЛЮМИНИЙ



$M = 114,166$

Молекула димерна [4].

Димер: Ди( $\mu$ -этил)-бис(диэтилалюминий)



$M = 228,332$

Т. кип. 130 °C/50 мм рт. ст.

185,6 °C/760 мм рт. ст.

62 °C/0,8 мм рт. ст.

207 °C/760 мм рт. ст.

Т. пл. -58 °C [4]

Т. разл. 165 °C [3]

Т. самовоспл. -68 °C (99,7%) [8]

$n_D^{6,5} = 1,480$  [9]

$d_4^{20} = 0,837$

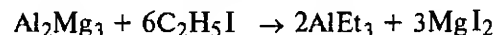
[2, 3, 9]

[4, 5]

Бесцветная жидкость, самовоспламеняющаяся на воздухе. Хорошо растворяется в углеводородах. Бурно взаимодействует со спиртами и водой.

### Получение

#### Способ 1 [1]



В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и газоотводящей трубкой, помещают 65 г растертого в порошок сплава, содержащего стехиометрические количества магния и алюминия. Содержимое колбы нагревают на масляной бане до 70-80 °C и при этой температуре вводят 2-5 мл этилиодида для инициирования реакции. После начала реакции в колбу постепенно, порциями по 10-15 мл, прибавляют еще 300 г этилиодида. При этом каждую последующую порцию добавляют после вступления в реакцию предыдущей.

Когда весь этилиодид прибавлен, реакционную смесь продолжают нагревать еще в течение часа. Затем колбу охлаждают в токе аргона, прибавляют минеральное масло и при пониженном давлении отгоняют триэтилалюминий, заменив мешалку с ртутным затвором насадкой Вюрца. Выход триэтилалюминия составляет 80%.

#### Способ 2 [2]

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, в атмосфере инертного газа помещают 50,3 г натриевой проволоки и добавляют по каплям 150 г  $\text{AlEt}_2\text{Br}$ . При нагревании смеси до 105 °C начинается энергичная реакция, и колбу необходимо охлаждать. Когда интенсивность тепловыделения уменьшится, добавляют еще 186 г  $\text{AlEt}_2\text{Br}$ , температуру медленно повышают до 200-210 °C и продолжают реакцию при этой температуре еще 16 ч.

Образующийся  $\text{AlEt}_3$  выделяют вакуумной ректификацией. Для полного связывания галогена дистиллят (104,7 г) повторно вовлекают в реакцию с натрием (2 г Na, 1,5 ч, 150 °C). Окончательную очистку проводят на колонке Подбильняка, собирая фракцию, отгоняющуюся при 128-130 °C/50 мм рт. ст.

**Синтез диэтилалюминийбромида.** В литровую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и соединенную с инертной атмосферой, помещают 107 г сплава 30% Mg + 70% Al (в виде стружек), несколько кристаллов иода и небольшое количество этилбромида. После начала реакции колбу помещают на масляную баню и в течение 2,5 ч

прикапывают 496 г этилбромид. Для полного завершения реакции колбу нагревают еще 1 ч при 120–140 °С.  $\text{AlEt}_2\text{Br}$  выделяют перегонкой в вакууме (Т. кип. 75 °С/2 мм рт. ст.). Выход составляет 370 г (91%). Продукт содержит 2%  $\text{AlEtBr}_2$ .

Методы синтеза алюминийалкилов из  $\text{Al}$ ,  $\text{H}_2$  и олефинов при повышенном давлении приведены в работах Циглера [6, 7].

#### Литература

1. Сладков А.М., Маркевич В.А., Явич И.А. и др. // Докл. АН СССР. 1958. Т. 119. № 6. С. 1159–1161.
2. Grosse A.V., Navity J.M. // J. Org. Chem. 1940. V. 5. P. 106–121; C.A. 1940. V. 34. № 10, 3236<sup>1</sup>.
3. Laubengayer A.W., Gilliam W.F. // J. Am. Chem. Soc. 1941. V. 63. P. 477.
4. Comprehensive Organometallic Chemistry. Ed. by G. Wilkinson. Oxford – N. Y. – Toronto – Sydney – Paris – Frankfurt: Pergamon Press, 1982. V. 1. P. 583.
5. Bamford C.H., Levi D.L., Newitt D.M. // J. Chem. Soc. 1946. № 6. P. 486–471.
6. Ziegler K., Gellert H.G., Zosel K., Lehmkuhl W. // Angew. Chem. 1955. J. 67. № 67. S. 424.
7. Ziegler K., Gellert H.G., Lehmkuhl W. e. a. // Jistus Liebigs Ann. Chem. 1960. Bd. 629. S. 1–13.
8. Баратов А.Н., Вогман Л.П., Разина Н.И., Лоскутова И.Б. // Хим.пром. 1972. № 8. С. 29–31.
9. Краткая химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия. 1967. Т. 5. С. 282.

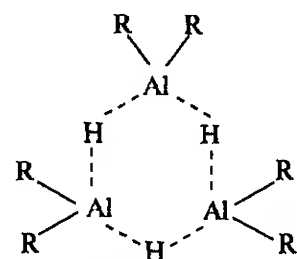
#### ДИ-ИЗО-БУТИЛАЛЮМИНИЙГИДРИД



$$M = 142,22$$

Молекула тримерна [1]

Тример: Три (μ-гидридо)-трис(ди-изо-бутиалюминий)



$$M = 426,66$$

Т. кип. 95,5–96,5 °С/0,2 мм рт. ст.

116–118 °С/1 мм рт. ст.

140 °С/4 мм рт. ст.

80–90 °С/0,5 мм рт. ст.

R = *изо-Bu*

Т. пл. –80 °С [1]

$$\rho^{25} = 0,798 \text{ г/см}^3$$

Конформация по типу циклогексана (кресло) [1]

Прозрачная жидкость от бесцветного до светло-желтого цвета, чувствителен к воздуху и влаге.

#### Получение [2]

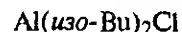
В лабораторной практике (*изо-Bu*)<sub>2</sub>AlH получают термическим разложением три-*изо*-бутиалюминия. Так, 31 г три-*изо*-бутиалюминия нагревают при 150–160 °С в небольшом вакууме в течение 1,5 ч. При этом в ловушке, охлаждаемой жидким азотом, конденсируется изобутилен. Полученный ди-*изо*-бутилалюминийгидрид (20,5 г) перегоняют в вакууме.

#### Литература

1. Comprehensive Organometallic Chemistry. The Synthesis, Reactions and Structures of Organometallic Compounds. Ed. by G. Wilkinson. Oxford – N. Y. – Toronto – Sydney – Paris – Frankfurt: Pergamon Press. 1982. V. 1. P. 583–584.
2. Захаркин Л.И., Гавриленко В.В., Охлобыстин О.Ю. // Изв. АН СССР. ОХН. 1958. № 1. С. 100–102.
3. Dictionary of Organometallic Compounds. London – N. Y. – Toronto: Chapman and Hall. 1984. V. 1. P. 61 (Al-00269).

#### ДИ-ИЗО-БУТИЛАЛЮМИНИЙХЛОРИД

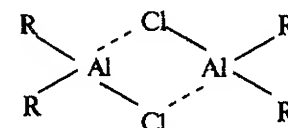
[ХЛОРОБИС(2-МЕТИЛПРОПИЛ)АЛЮМИНИЙ]



$$M = 176,665$$

Молекула димерна [2]

Димер: Ди(μ-хлоро)-бис(ди-*изо*-бутиалюминий)



$$M = 353,330$$

Т. кип. 86–88 °С/0,2 мм рт. ст. [1]

147 °С/50 мм рт. ст. [2]

136–138 °С/5 мм рт. ст. [4]

Т. пл. –39 °С [2]

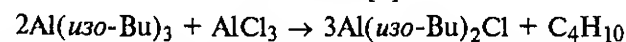
Т. самовоспл. 2 °С (93%) [3]

$$\rho^{20} = 0,945 \text{ г/см}^3 [1]$$

Бесцветная жидкость, растворяется в углеводородах, эфире.

#### Получение

Способ 1 [1]

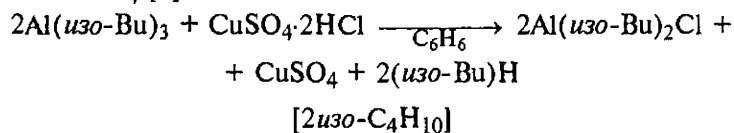


Переход от более алкилированных алюминийорганических соединений к менее алкилированным осуществляется действием на первые галогенидами алюминия.



## Способ 2 [4, 5]

Отечественные исследователи указали на целесообразность использования для синтеза диалкилалюминийхлоридов хлороводородной кислоты в виде аддукта с соединениями, инертными к образуемому продукту [4]. Этим условиям удовлетворяет  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCl}$ , получаемый пропусканием сухого  $\text{HCl}$  через безводный  $\text{CuSO}_4$  [5].

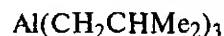


В реактор с мешалкой загружают 4,5 г (0,023 моль)  $\text{Al}(\text{изо-Bu})_3$  в 20 мл бензола и 2,68 г (0,0115 моль)  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCl}$ . Смесь термостатируют при 20 °С до выделения расчетного количества алкана. Жидкую фазу отделяют от осадка, перегоняют под вакуумом, собирая фракцию с температурой кипения 136–138 °С/5 мм рт. ст. (3,12 г), соответствующей ди-изо-бутилалюминийхлориду.

## Литература

1. Ziegler K., Köster R. // Justus Liebigs Ann. Chem. 1957. Bd. 608. № 1. S. 1–7.
2. Dictionary of Organometallic Compounds. London – N. Y. – Toronto: Chapman and Hall. 1984. V. 1. P. 60 (Al-00259).
3. Баратов А.Н., Возман Л.П., Разина Н.И., Лоскутова И.Б. // Химпром. 1972. № 8. С. 29–31.
4. Сангалов Ю.А., Ясман Ю.Б., Минскер К.С., Худайбердина З.И. // Изв. АН СССР. 1977. № 3. С. 670–672.
5. Ephraim F. // Ber. 1925. Bd. 58B. S. 2262–2267; C. A. 1926. V. 20. № 3. P. 345.

## ТРИ-ИЗО-БУТИЛАЛЮМИНИЙ [ТРИС(2-МЕТИЛПРОПИЛ)АЛЮМИНИЙ]



$$M = 198,327$$

- Т. кип. 55–56 °С/0,5 мм рт. ст. [1]  
33–35 °С/0,1 мм рт. ст. [2]  
38 °С/0,6 мм рт. ст. [3]  
58–60 °С/10<sup>-4</sup> мм рт. ст. [4]

$$\text{Т. пл. } -6 \text{ °С [3]}$$

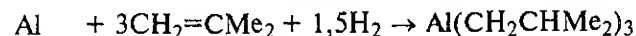
$$\text{Т. самовоспл. } -40 \text{ °С (100%) [5]}$$

$$\rho^{25} = 0,781 \text{ г/см}^3 \text{ [3]}$$

Бесцветная подвижная жидкость. Воспламеняется на воздухе. При 140–160 °С/25 мм рт. ст. разлагается с образованием изобутилена и ди-изо-бутилалюминийгидрида. Может быть перегнан без существенного разложения при вакууме –1 мм рт. ст.

## Получение

### Способ 1

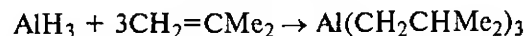


Получение три-изо-бутилалюминия прямым синтезом из алюминия, водорода и изобутилена протекает в одну стадию [6].

Отечественные исследователи разработали лабораторный вариант проведения этого процесса [1]. Необходимый для синтеза три-изо-бутилалюминия мелкодисперсный активный алюминий готовят дроблением на вибромельнице (3000 колебаний в минуту, амплитуда 3,5 мм) в камерах емкостью 40 или 200 мл из нержавеющей стали. В герметически закрывающуюся камеру на 40 мл, заполненную на 3/4 объема стальными шариками диаметром 3,2 мм, помещают 5–6 г алюминиевой пыли (средний размер частиц 5–10 мкм) и заливают 8–10 мл 5%-го раствора три-изо-бутилалюминия в гептане. После 7–12 ч помола получается алюминий со средним размером частиц 1–2 мкм, воспламеняющийся на воздухе. Суспензию алюминия в гептане, отделенную от паров, немедленно используют для получения три-изо-бутилалюминия.

Во вращающийся автоклав вместимостью 2 л загружают 35 г измельченного алюминия, суспендированного в 200 мл гептана, 20 г три-изо-бутилалюминия, 600 мл изобутилена и подают водород (начальное давление 150 атм). При 130–140 °С реакция завершается в течение 1,5 ч. Растворитель удаляют при небольшом вакууме. Этим методом получают 210 г три-изо-бутилалюминия с Т. кип. 55–56 °С/0,5 мм рт. ст. Вышекипящая фракция (до 100 °С/5 мм) состоит в основном из ди-изо-бутилалюминийгидрида.

### Способ 2 [2]



В автоклаве на 0,5 л смешивают 30 г  $\text{AlH}_3^*$  в эфире и 200 г осушенного изобутилена. Реакцию присоединения  $\text{AlH}_3$  к изобутилену ведут 6–8 ч при 60–65 °С. По окончании реакции избыток изобутилена стравливают, а реакционную массу перекачивают азотом в подготовленную колбу Клайзена и перегоняют в вакууме. При 33–35 °С/0,1–0,15 мм отгоняется бесцветная легкоподвижная жидкость (64 г). Ее собирают в охлаждаемую до 0 °С ловушку, где она затвердевает, образуя длинные бесцветные иглы. Это и есть чистый три-изо-бутилалюминий. При 58–

\*  $\text{AlH}_3$  получают при взаимодействии хлорида алюминия с алюмогидридом лития или гидридом лития [8]. Растворы  $\text{AlH}_3$  неустойчивы; при хранении быстро выделяется полимерный эфират.

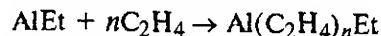
59 °C/10<sup>-3</sup> мм рт. ст. отгоняется эфират три-*изо*-бутилалюминия (51 г), который не замерзает при 0 °C.

Для получения из товарного три-*изо*-бутилалюминия продукта высокой степени чистоты необходимо охладить его до 0 °C; при этом три-*изо*-бутилалюминий кристаллизуется в виде длинных игл. Затем декантируют незакристаллизовавшуюся жидкость. Нагревают твердую часть до температуры плавления. После многократного повторения этого цикла операций продукт содержит 98,75% три-*изо*-бутилалюминия и 1,25% ди-*изо*-бутилалюминийгидрида [7].

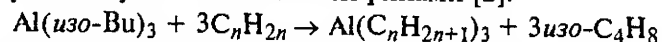
#### Литература

1. Захаркин Л.И., Гавриленко В.В., Охлобыстин О.Ю.//Изв. АН СССР, ОХН. 1958. № 1. С. 100-102.
2. Ziegler K., Gellert H.G., Martin H. e. a.//Justus Liebigs Ann. Chem. 1954. Bd. 589. № 2. S. 91-121.
3. Comprehensive Organometallic Chemistry. The Synthesis, Reactions and Structures of Organometallic Compounds. Ed. by G.Wilkinson. Oxford - N. Y. - Toronto - Sydney - Paris - Frankfurt: Pergamon Press. 1982. V. 1. P. 583-584.
4. Ziegler K., Gellert H.G., Lehmkuhl H.//Justus Liebigs Ann. Chem. 1960. Bd. 629. S. 1-13.
5. Баратов А.Н., Вогман Л.П., Разина Н.И., Лоскутова И.Б.//Химпром. 1972. № 8. С. 29-31.
6. Ziegler K., Gellert H.G., Zosel K. e. a.//Angew. Chem. 1955. J. 67. № 16. S. 424.
7. Smith M.B.//J. Organomet. Chem. 1970. V. 22. № 2. P. 273-281.
8. Finholt A.E., Bond A.C., Schlesinger H.I.//J. Am. Chem. Soc. 1947. V. 69. № 5. P. 1199-1203.

#### ВЫСШИЕ АЛЮМИНИЙАЛКИЛЫ

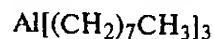


Высшие алюминийалкилы могут быть получены по реакции роста при взаимодействии алюминийалкила с этиленом [1]. Однако применение этого метода существенно ограничено тем, что у  $\alpha$ -разветвленных алюминийалкилов, как правило, вместо достройки цепи происходит вытеснение олефина. Поэтому наиболее удобным для работы в небольших масштабах является способ получения высших алюминийалкилов путем переалкилирования три-*изо*-бутилалюминия олефинами [2]:



В качестве примера, демонстрирующего этот способ, предлагается рассмотреть синтез три-*н*-октилалюминия.

#### ТРИ-*н*-ОКТИЛАЛЮМИНИЙ



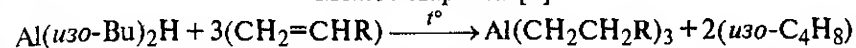
$$M = 366,648$$

$$T. \text{пл.} -68^\circ\text{C}$$

Бесцветная вязкая жидкость, чувствительная к воздействию влаги.

#### Получение

##### Метод Ларбига [2]



142 г ди-*изо*-бутилалюминийгидрида нагревают на масляной бане и добавляют столько осушенного гептана, чтобы смесь кипела при 120 °C. Затем добавляют по каплям октен-1 с такой скоростью, чтобы в реакционной смеси содержался свободный гидрид, что контролируют посредством измерения количества отщепляемого изобутилена. Как только весь изобутилен отогнан, добавляют остальное количество октена-1 (3,2 моль), затем охлаждают до 60 °C и выдерживают при этой температуре в течение нескольких часов. Избыток октена-1 отгоняют при слабом вакууме. Получают чистый триоктилалюминий, свободный от продуктов димеризации. Выход количественный.

#### Литература

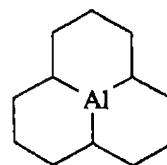
1. Ziegler K., Gellert H., Zosel K. e. a.//Justus Liebigs. Ann. Chem. 1960. Bd. 629. S. 121.
2. Ziegler K., Martin H., Krupp F.//Ibid. 1960. Bd. 629. S. 14-19.
3. Dictionary of Organometallic Compounds. Second Supplement. London - N. Y. - Toronto: Chapman and Hall, 1986. P. 17 (Al-201123).

#### ПЕРГИДРО-9В-АЛЮМОФЕНОЛЕН

[1,5,9-ЦИКЛОДОДЕКАНТРИИЛАЛЮМИНИЙ]



$$M = 192,278$$



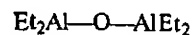
#### Получение [1]

К нагретому до 120 °C три-*изо*-бутилалюминию (19,8 г) постепенно в токе аргона добавляют 16,2 г циклододека-1*E*,5*E*,9*Z*-триена. Температуру повышают до 140 °C и смесь выдерживают 18 ч. Реакция заканчивается после выделения 17,4 г изобутилена. Остаток в колбе (17 г) представляет собой пергидро-9В-алюмофенолен. Выход 89%.

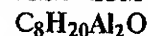
Аналогично вступает во взаимодействие с три-*изо*-бутилалюминием и циклододека-1*E*,5*E*,9*E*-триен, образуя с 90%-м выходом пергидро-9В-алюмофенолен.

#### Литература

1. Юрьев В.П., Толстиков Г.А., Салимгареева И.М. и др.//Ж. общей химии. 1973. Т. 43. № 9, С. 2071-2076.
2. Dictionary of Organometallic Compounds. London - N. Y. - Toronto: Chapman and Hall, 1984. V. 1. P. 81 (Al-00428).



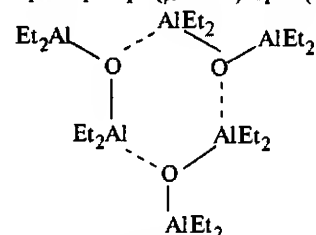
# ТЕТРАЭТИЛАЛЮМОКСАН



$M = 186,208$

Ассоциирован в углеводородах и эфирах [2, 5]

Тример: Три(μ-окса)-трис(тетраэтилдиалюминий)

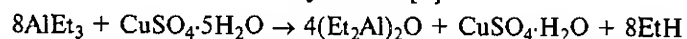


$M = 558,624$

Бесцветная вязкая жидкость. Легко гидролизуеться на воздухе. Хорошо растворим в углеводородах и эфирах. При перегонке под вакуумом (100 °C/1 мм рт. ст.) разлагается.

Впервые алкилалюмоксаны были получены с удовлетворительными выходами при гидролизе алюминийалкилов водяным паром [1, 2], а позднее – при взаимодействии диалкилалюмината лития с диалкилалюминийхлоридом [3]. При гидролизе большое значение имеет способ введения воды. Так, Минскер с сотр. [4] в качестве источника воды используют пентагидрат сульфата меди. Разработанный ими процесс проходит в мягких условиях, обеспечивает высокий выход алюмоксанов, свободных от координированных молекул растворителя. Мы рекомендуем его в качестве препаративного метода получения тетраэтилалюмоксана.

## Получение [4]



Реактор, снабженный рубашкой для термостатирования, приспособлениями для ввода реагентов и ртутным затвором, вакуумируют 30 мин при 10<sup>-2</sup> мм рт. ст. и заполняют аргоном. В токе инертного газа загружают 20 мл растворителя (бензол, толуол, гептан) и 2,29 г CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O. Систему термостатируют 20 мин при 24 °C. Затем в реактор при перемешивании медленно вводят с помощью шприца 8,37 г 20%-го раствора AlEt<sub>3</sub> в бензоле, поддерживая температуру смеси 24 °C. Для полного завершения реакции необходимо 8 ч. После отделения реакционной массы от соли (фильтрацией) и растворителя (под вакуумом) получают 6,75 г тетраэтилалюмоксана.

## Литература

- Сахаровская Г.Б., Корнеев Н.Н., Попов А.Ф. и др. // Ж. общей химии. 1964. Т. 34. № 10. С. 3435–3438.
- Storr A., Kenneth J., Laubengayer A. W. // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. № 12. P. 3173–3177.
- Ueyama N., Araki T., Tani H. // Inorg. Chem. 1973. V. 12. № 10. P. 2218–2225.
- Разуваев Г.А., Сангалов Ю.А., Нелькенбаум Ю.Я., Минскер К.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 11. С. 2547–2553.
- Dictionary of Organometallic Compounds. London – N. Y. – Toronto: Chapman and Hall, 1984. V. 1. P. 63 (Al-00283).

## РАЗДЕЛ II

# КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЦИКЛИЧЕСКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

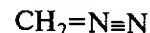
## Глава I

## ЦИКЛОПРОПАНЫ [C<sub>3</sub>]

## ЦИКЛОПРОПАНИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ

Одним из эффективных синтетических методов получения циклопропанов является способ, основанный на взаимодействии непредельных соединений с диазометаном в присутствии металлокомплексных катализаторов. Под действием соединений Cu и Pd диазометан циклопропанирует моно- и полиолефины различной структуры, а степень превращения исходных непредельных соединений в циклопропаны зависит от склонности двойных связей, входящих в олефины, образовывать π-комплексы с центральным атомом катализатора. Характерной особенностью данного метода является возможность осуществления циклопропанирования с исключительно высокой селективностью и практически количественными выходами целевых продуктов. Ниже будет предложен ряд конкретных методик, где в качестве циклопропанирующего агента используется диазометан. Мы считаем необходимым предварить этот цикл описанием методов синтеза CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> и остановиться на особенностях работы с ним.

## ДIAЗОМЕТАН



$M = 42,04$

Т. кип. –145 °C

Т пл. –23 °C

Газ желтого цвета с неприятным запахом. Токсичен и взрывоопасен.

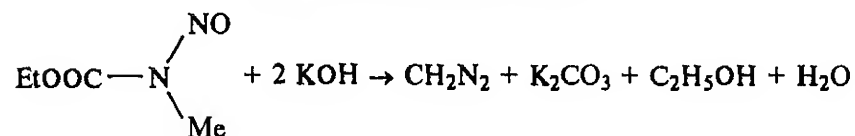
## Получение

Все операции с CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> необходимо проводить в вытяжном шкафу за предохранительным экраном. Во избежание попадания диазометана на кожу необходимо работать в плотных резиновых перчатках и очках. При работе не следует соединять отдельные части прибора с помощью шлифов. Кроме того, в приборе

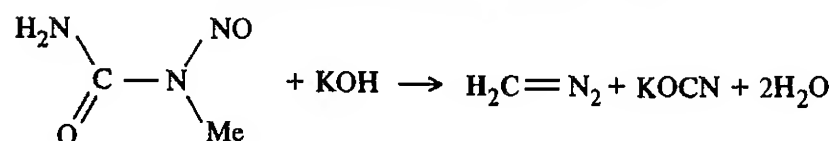
не должно быть поверхностей с резкими выступами. Края всех стеклянных трубок должны быть тщательно оплавлены, собирать прибор необходимо при помощи резиновых пробок. Следует избегать применения делительных воронок, градуированных и поцарапанных колб. Для перемешивания лучше использовать магнитную мешалку, покрытую тефлоном. Воздействие прямого солнечного света или сильного источника искусственного освещения на растворы диазометана также может явиться причиной взрыва. Особая осторожность необходима при использовании органических растворителей, кипящих при более высокой температуре, чем эфир, поскольку такой растворитель обладает более низкой упругостью пара, из-за чего концентрация диазометана в паре над реакционной смесью повышается и возникает опасность взрыва. Наиболее часто диазометан взрывается во время перегонки. Поэтому его не следует перегонять, если только это не вызвано особой необходимостью.

При получении диазометана в качестве исходных соединений могут быть использованы:

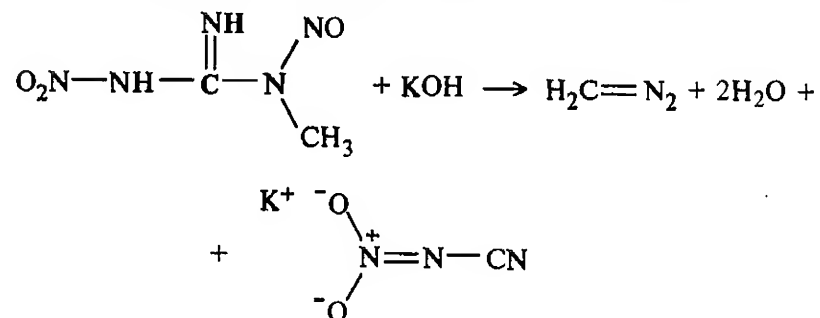
*N*-Метил-*N*-нитрозоуретан [1]



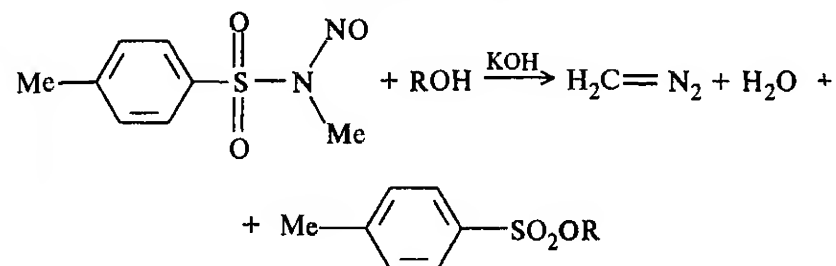
*N*-Метил-*N*-нитрозомочевина [2, 3]



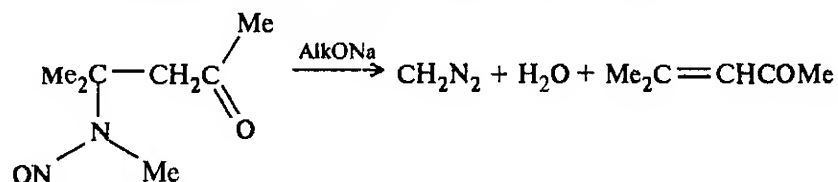
*N*-Метил-*N*-нитро-*N'*-нитрозогуанидин [4, 5]



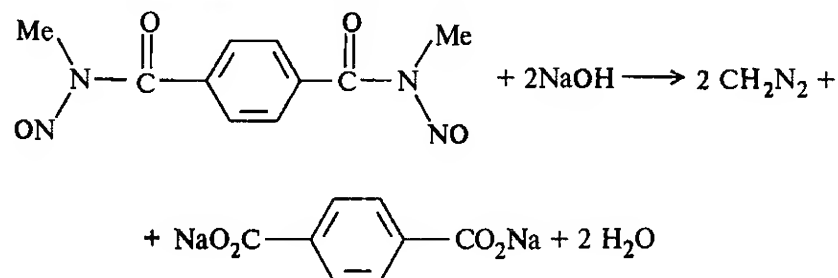
*N*-Метил-*N*-нитрозо-*n*-толилсульфаниламид (Diazald<sup>(R)</sup>)<sup>\*</sup> [6-8]



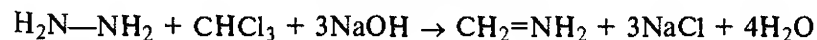
*N*-Нитрозо-β-метиламиноизобутилметилкетон [9, 10]



Бис(*N*-метил-*N*-нитрозо)терефталимид [11, 12]



Гидразингидрат [13]

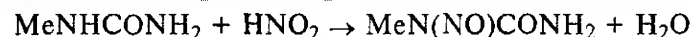
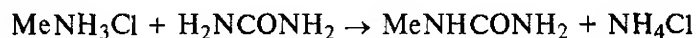


Фирма Aldrich Chemical Co., Inc. рекомендует использовать наиболее устойчивые *N*-метил-*N'*-нитро-*N*-нитрозогуанидин и *N*-метил-*N*-нитрозо-*n*-толилсульфаниламид (хранятся в течение

<sup>\*</sup>Торговая марка продукта, производимого Aldrich Chemical Co., Inc. Получение см. De Boer T.E., Backer H.J.//Organic Syntheses. N. Y. etc.: Wiley. 1963. Coll. V. IV, p. 943; де Боер Т., Бекер Х.//Синтезы орг. препаратов. М.: Издательство. 1956. Сб. 6. С. 67.

нескольких лет). Фирмой поставляются как реагенты, так и оборудование для выполнения синтеза [14]. Отечественные исследователи широко применяют метод щелочного гидролиза N-нитрозо-N-метилмочевины.

Авторы работы [15] несколько модифицировали известную методику получения N-нитрозо-N-метилмочевины (НММ) [16] и диазометана.



100 г (1,48 моль) хлоргидрата метиламина и 300 г (4,99 моль) мочевины растворяют в 400 мл воды и при слабом нагревании кипятят 3 ч. Затем раствор переносят в трехгорлую колбу вместимостью 3 л, снабженную капельной воронкой, термометром и механической мешалкой, и добавляют 110 г (1,59 моль) нитрита натрия. Содержимое колбы охлаждают до  $-10^\circ\text{C}$  и при интенсивном перемешивании прикапывают раствор 60 мл концентрированной серной кислоты в 600 мл воды, поддерживая с помощью внешнего охлаждения температуру смеси не выше  $0 - +5^\circ\text{C}$ .

После завершения прикапывания образующиеся кристаллы нитрозометилмочевины отфильтровывают с отсасыванием и промывают холодной водой. Проба влажного продукта должна нацело растворяться в кипящем метаноле. Если остается заметный остаток, что бывает редко, промывку повторяют. Полученные кристаллы сушат над вакуумом при комнатной температуре. Выход 100–110 г. Полученный препарат можно хранить в холодильнике довольно продолжительный период времени. При температуре выше  $20^\circ\text{C}$  его не следует хранить более нескольких часов. При температуре около  $30^\circ\text{C}$  нитрозометилмочевина разлагается без взрыва, но с выделением паров, вызывающих раздражение.

Для синтеза циклопропановых соединений обычно применяют метод Гаспара-Рота [17–19], основанный на пропускании разбавленного инертным газом диазометана через олефин или его раствор, содержащий катализатор. Установка состоит из генератора диазометана и реакционной колбы.  $\text{CH}_2\text{N}_2$  получают непосредственно перед использованием.

Для этого в круглодонную колбу без шлифов, центральное отверстие которой соединено со шнековым устройством (стекло, тефлон), снабженную трубками для ввода и вывода газа, магнитной мешалкой, покрытой тефлоном, помещают 30 мл 40%-го водного раствора КОН и декалин (или додекан). Высота слоя декалина над щелочью должна быть не менее 1 см.

Затем с помощью шнекового устройства при охлаждении (баня со льдом) добавляют небольшими порциями 10 г N-нитрозо-N-метилмочевины. Образующийся  $\text{CH}_2\text{N}_2$  растворяется в декалине, откуда при барботировании аргоном уносится в реакционную колбу, предварительно проходя через осушительную трубку с твердым КОН. Постепенное прибавление НММ предотвращает перенасыщение декалинового слоя диазометаном и накопление последнего в газовой фазе объема колбы. Признаком этого является появление желтого окрашивания над раствором, что может привести к взрыву.

После завершения прибавления НММ, аргон пропускают через систему еще в течение 1 ч. Газовая смесь диазометана с аргоном поступает в реактор, где находится охлажденная смесь олефина, растворителя и катализатора. Реактор снабжен обратным холодильником с температурой до  $-70^\circ\text{C}$  и магнитной мешалкой. По окончании реакции растворитель упаривают, остаток перегоняют или перекристаллизовывают.

Более безопасны и удобны в обращении **растворы диазометана в эфире, метилхлориде и бензоле** [2, 20]. Для получения раствора в коническую колбу без шлифа, снабженную магнитной мешалкой в тефлоне и термометром, помещают 100 мл растворителя и 30 мл 40%-го водного раствора КОН. Раствор охлаждают до  $0^\circ\text{C}$  смесью льда с солью и при непрерывном перемешивании небольшими порциями вносят 10 г НММ, поддерживая температуру не выше  $+5^\circ\text{C}$ . По окончании реакции органический слой, имеющий интенсивно-желтый цвет, отделяют декантацией и сушат над гранулированным КОН. Выход диазометана по данным кислотометрического титрования составляет 60–70%.

Следует отметить, что особую опасность представляет получение раствора  $\text{CH}_2\text{N}_2$  в метилхлориде. Последний не дает сплошного слоя над раствором щелочи, и образующийся при соприкосновении НММ с концентрированной щелочью газообразный диазометан зачастую приводит к взрыву. Поэтому НММ необходимо добавлять малыми порциями при температуре не выше  $0 - (+5)^\circ\text{C}$  и тщательном перемешивании.

После определения концентрации раствор диазометана добавляют при интенсивном перемешивании к охлажденной до  $0 - (-10)^\circ\text{C}$  смеси неопределенного соединения и катализатора. После завершения реакции растворитель упаривают, остаток перегоняют в вакууме или перекристаллизовывают.

**Определение концентрации раствора диазометана** [2]. 1,4 г бензойной кислоты растворяют в 15 мл абсолютного эфира, раствор охлаждают до  $0^\circ\text{C}$  и при перемешивании добавляют 10 мл раствора  $\text{CH}_2\text{N}_2$ . Бензойная кислота берется в избытке, о

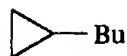
чем свидетельствует полное обесцвечивание раствора диазометана. Затем вносят 15 мл 50%-го раствора этанола в воде и 2 капли спиртового раствора фенолфталеина. Полученную смесь нагревают до кипения, упаривают до 1/2 первоначального объема. После чего не вступившую в реакцию бензойную кислоту оттитровывают 0,1 М раствором КОН (титруют до появления бледно-розовой окраски, не исчезающей в течение 30 сек).

Конкретные методики циклопропанирования и особенности их выполнения описаны в приведенной ниже литературе.

#### Литература

1. Мак-Фи У., Клигсберг Э.//Синтезы орг. препаратов. М.: Издательство, 1953. Сб. 4. С. 85.
2. Арндт Ф. Там же. 1949. Сб. 2. С. 174-176.
3. Arndt F.//Organic Syntheses. N. Y. etc.: Wiley. 1946. Coll. V. II. P. 165-167.
4. McKay A.F.//J. Am. Chem. Soc. 1948. V. 70. № 5. P. 1974-1975.
5. McKay A.F., Ott W.L., Taylor G.W. e.a.//Can. J. Chem. 1950. V. 28B. P. 683.
6. Де Боер Т., Бекер Х.//Синтезы орг. препаратов. М.: Издательство, 1958. Сб. 8. С. 7-9.
7. Hundlicky M.//J. Org. Chem. 1980. V. 45. P. 5377-5378.
8. De Boer T.J., Backer H.J.//Rec. Trav. Chim. Pays-bas. 1954. V. 73. P. 229.
9. Редман К., Райс Ф., Робертс Р., Уорд Х.//Синтезы орг. препаратов. М.: Издательство, 1952. Сб. 3. С. 155-159.
10. Redeman C.E., Rice F.O., Roberts R., Ward H.P.//Organic Syntheses. N. Y. etc.: Wiley. 1955. Coll. V. III, p. 224.
11. Моор Дж. А., Рид Д.Э.//Синтезы орг. препаратов, М.: Издательство, 1964. Сб. 12. С. 24-27.
12. Moore J.A., Reed D.E.//Organic Syntheses. N. Y. etc.: Wiley. 1973. Coll. V. V. P. 351.
13. Staudinger, Kupfer //Ber. 1912. Bd. 45. S. 505; Новые методы препаративной органической химии. Сб. М.: Издательство, 1950. С. 93-127.
14. Black T.H.//Aldrichimica Acta. 1983. V. 16. № 1. P. 3-10.
15. Nefedov O.M., Tomilov Yu.V., Kostitsyn A.B. e. a.//Mendeleev Commun. 1992. № 1. P. 13-15.
16. Арндт Ф.//Синтезы орг. препаратов. М.: Издательство, 1949. Сб. 2. С. 373-376.
17. Doering W. von E., Roth W.R.//Tetrahedron. 1963. V. 19. № 5. P. 715-737.
18. Pincock R.E., Wells J.I.//J. Org. Chem. 1964. V. 29. № 4. P. 965-967.
19. Неведов О.М., Долгий И.Е., Томилов Ю.В., Бордаков В.Г.//Изв. АН СССР, Сер. хим. 1984. № 1. С. 119-124.
20. Вейганд-Хальгетат. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1969. С. 548.

#### н-БУТИЛЦИКЛОПРОПАН



$$M = 98,1876$$

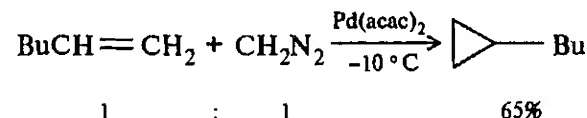
$$T. \text{ кип. } 94-96^\circ\text{C} [1]; 99,5^\circ\text{C} [2]$$

$$T. \text{ пл. } -124,7^\circ\text{C} [2]$$

$$n_D^{31} = 1,4010 [1]$$

$$n_D^{20} = 1,4042 [2]$$

#### Получение [3]

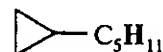


К охлажденному до  $-10^\circ\text{C}$  раствору (0,01 моль) непредельного соединения и (0,03 г, 0,1 ммоль)  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  в 20 мл эфира при интенсивном перемешивании прикапывают 20 мл эфирного раствора диазометана, полученного из 1,47 г НММ (см. Диазометан,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , [C3]). Затем растворитель упаривают, остаток перегоняют.

Продукт может быть получен с количественным выходом при увеличении расхода диазометана. В этом случае раствор диазометана добавляют до тех пор, пока происходит потребление исходного олефина (контроль по ГЖХ). Для мольных соотношений олефин:диазометан, равных 1:2, 1:3 и т. д., количество НММ увеличивают в соответствующее число раз – 2, 3 и т. д.

Аналогичным образом по общей методике циклопропанирования олефинов получают следующие циклические соединения.

#### н-ПЕНТИЛЦИКЛОПРОПАН (ВЫХОД 56%)

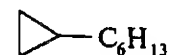


$$M = 112,2144$$

$$T. \text{ кип. } 128-129^\circ\text{C} [4]$$

$$n_D^{25} = 1,4105 [4]$$

#### н-ГЕКСИЛЦИКЛОПРОПАН (ВЫХОД 39%)



$$M = 126,2412$$

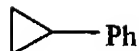
$$T. \text{ кип. } 148-150^\circ\text{C} [5], 148^\circ\text{C} [4]$$

$$90-100^\circ\text{C}/47 \text{ мм рт. ст.} [1]$$

$$n_D^{25} = 1,4173 [5]$$

$$n_D^{22} = 1,4176 [1]$$

ФЕНИЛЦИКЛОПРОПАН (ВЫХОД 46%, 90% [8])



$M = 118,178$

Т. кип. 69 °C/22 мм рт. ст. [4]

64–65 °C/20 мм рт. ст. [6]

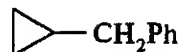
79–80 °C/37 мм рт. ст. [7]

$n_D^{25} = 1,5309$  [4]

1,5308 [6]

$d_4^{20} = 0,932$  [7]

БЕНЗИЛЦИКЛОПРОПАН (ВЫХОД 43%)



$M = 132,2048$

Т. кип. 122–124 °C/102 мм рт. ст. [4]

58–59 °C/8 мм рт. ст. [3]

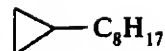
$n_D^{25} = 1,5132$  [4]

$n_D^{20} = 1,5150$  [3]

Литература

1. Friedrich E.C., Domek J.M., Pong R.Y.//J. Org. Chem. 1985. V. 50. № 23. P. 4640–4642.
2. Gragson J.T., Greenlee K.W., Derfer J.M., Boord C.E.//Ibid. 1955. V. 20. № 3. P. 275–282.
3. Джемилев У.М., Докичев В.А., Султанов С.З. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 8. С. 1861–1869.
4. Simmons H.E., Smith R.D.//J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. № 16. P. 4256–4264.
5. Shank R.S., Shechter H.//J. Org. Chem. 1959. V. 24. № 12. P. 1825–1826.
6. Simmons H.E., Cairns Th.L., Vladuchick S.A., Hotness C.M.//Organic Reactions. N. Y. etc.: Wiley, 1973. V. 20. P. 1–131.
7. Dictionary of Organic Compounds. N. Y. etc.: Chapman and Hall, 1982. V. 5. P. 4618 (P-01133).
8. Paulissen R., Hubert A.J., Teyssil Ph.//Tetrahedron Lett. 1972. № 15. P. 1465.

n-ОКТИЛЦИКЛОПРОПАН



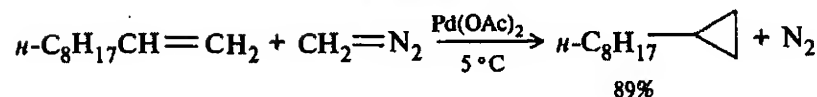
$M = 154,2948$

Т. кип. 72–75 °C/12 мм рт. ст. [1]

65–66 °C/5 мм рт. ст. [2]

$n_D^{20} = 1,4280$  [2]

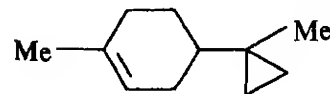
Получение [1]



В круглодонную колбу помещают 0,42 г (2,98 ммоль) децена-1 и 20 мл эфирного раствора диазометана, полученного из 2 г НММ (получение раствора см. Диазометан,  $CH_2N_2$ , [C3]). Смесь охлаждают до 5 °C с помощью бани со льдом и при перемешивании добавляют 10 мг диацетата палладия. При этом наблюдается выделение газа. Через 10 мин перемешивание прекращают, эфир отгоняют под вакуумом. После перегонки остатка получают октилциклопропан.

По описанной выше методике из лимонена и 4-винилциклогексена можно получить соответственно

1-МЕТИЛ-4-(1-МЕТИЛЦИКЛОПРОПИЛ-1)ЦИКЛОГЕКСЕН-1 (ВЫХОД 82%)



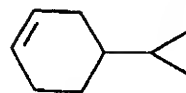
$M = 150,2632$

Т. кип. 80 °C/13 мм рт. ст. [1]

73 °C/8,5 мм рт. ст. [3]

$n_D^{25} = 1,4679$

4-ЦИКЛОПРОПИЛЦИКЛОГЕКСЕН-1 (ВЫХОД 77%)



$M = 122,2096$

Т. кип. 35 °C/13 мм рт. ст. [1]

28–34 °C/10 мм рт. ст. [5]



При использовании в качестве катализатора  $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$  образуется смесь 4-циклопропилциклогексена (70%), 3-винилноркарана (4%) и 3-циклопропилноркарана (7%) [4].

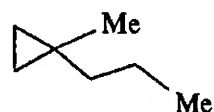
#### Литература

1. Suda M.//Synthesis. 1981. № 9. P. 714.
2. Crawford R.J., Raap R.//Can. J. Chem. 1965. V. 43. № 2. P. 356-368.
3. Simmons H.E., Smith R.D.//J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. № 16. P. 4256-4264.
4. Томилов Ю.В., Бордаков В.Г., Долгий И.Е., Нефедов О.М.//Изв. АН СССР, Сер. хим. 1984. № 3. С. 582-588.
5. Koch S.D., Kliss R.M., Lopekes D.V., Wineman R.J.//J. Org. Chem. 1961. V. 26. P. 3122.

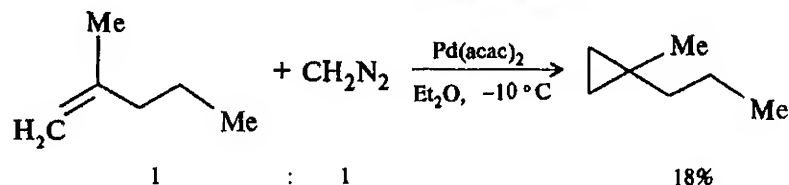
#### 1-МЕТИЛ-1-ПРОПИЛЦИКЛОПРОПАН



$$M = 98,1876$$



#### Получение [1]



К охлажденному до  $-10^\circ\text{C}$  раствору 0,01 моль непереломленного соединения и 0,03 г (0,1 ммоль)  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  в 20 мл эфира при интенсивном перемешивании прикапывают 20 мл эфирного раствора диазометана, полученного из 1,47 г НММ (см. Диазометан,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , [C3]). После окончания реакции растворитель упаривают, остаток перегоняют. Продукт может быть получен с количественным выходом при увеличении расхода диазометана. В этом случае раствор диазометана добавляют до тех пор, пока происходит потребление олефина (контроль осуществляют с помощью ГЖХ). Для мольных соотношений олефин : диазометан, равных 1 : 2, 1 : 3 и т. д., количество НММ увеличивают в соответствующее число раз – 2, 3 и т. д.

#### Литература

1. Джемилев У.М., Докичев В.А., Султанов С.З. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 8. С. 1861-1869.

#### БИЦИКЛО[4.1.0]ГЕПТАН [НОРКАРАН]



$$M = 96,1718$$

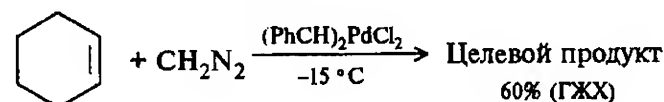
$$T. \text{ кип. } 116-117^\circ\text{C} [2], 110^\circ\text{C} [3]$$

$$114-117^\circ\text{C} [4]$$

$$n_D^{25} = 1,4546 [2]$$

$$1,4550 [4]$$

#### Получение [1]



В реактор, снабженный термометром и обратным холодильником с температурой охлаждающего агента до  $-70^\circ\text{C}$ , помещают раствор 0,82 г циклогексена в 3 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Содержимое колбы охлаждают до  $-15^\circ\text{C}$  и, поддерживая данную температуру, барботируют через раствор газовую смесь инертного газа с диазометаном, полученным из 2 г НММ (см. Диазометан,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , [C3]), одновременно прибавляя порциями (8 мг  $\times$  4)  $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ . При этом наблюдается вспенивание и ослабление желтой окраски раствора. Образующийся в ходе реакции бицикло[4.1.0]гептан (60% ГЖХ) выделяют перегонкой. Необходимо строго соблюдать условия реакции, так как повышение температуры реакционной массы до  $-10-0^\circ\text{C}$  и добавление катализатора в один прием приводит к резкому снижению выхода продукта (до 15%).

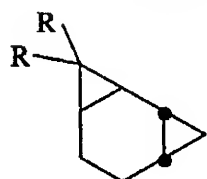
#### Литература

1. Томилов Ю.В., Бордаков В.Г., Долгий И.Е., Нефедов О.М.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 3. С. 582-588.
2. Simmons H.E., Cairns Th.L., Vladuchick S.A., Hoiness C.M.//Organic Reactions. N. Y. etc.: Wiley, 1973. V. 20. P. 1-131.
3. Dictionary of Organic Compounds. N. Y. etc.: Chapman and Hall. 1982. V. 1. P. 645 (B-01034).
4. Friedrich E.C., Domek J.M., Pong R.Y.//J. Org. Chem. 1985. V. 50. № 23. P. 4640-4642.



транс-3,3-ДИХЛОРТРИЦИКЛО[5.1.0.0<sup>2,4</sup>]ОКТАН (I)

транс-3,3-ДИБРОМТРИЦИКЛО[5.1.0.0<sup>2,4</sup>]ОКТАН (II)



R = Cl (I)  
Br (II)

$C_8H_{10}Cl_2$

$M = 177,084$

Т. кип. 55 °C/2 мм рт. ст. [1]

$n_D^{20} = 1,5170$  [1]

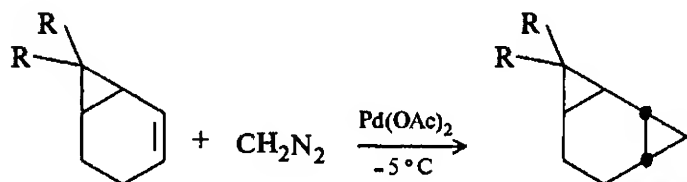
$C_8H_{10}Br_2$

$M = 265,975$

Т. кип. 83–85 °C/2 мм рт. ст. [1]

$n_D^{20} = 1,5700$  [1]

Получение [1]



Выход I 75%  
II 70%

Исходные дихлорциклопропаны получают по методикам, приведенным в [2].

К охлажденному до –5 °C раствору 2 ммоль соответствующего 7,7-дигалогенбицикло[4.1.0]гептена-2 и диазометана, полученного из 2 г нитрозометилмочевины, в 20 мл эфира добавляют 20 мг диацетата палладия. После прекращения выделения газа реакционную смесь фильтруют через слой силикагеля, затем упаривают растворитель. В этом случае выход транс-3,3-дихлортрицикло[5.1.0.0<sup>2,4</sup>]октана составляет 90% (ГЖХ). После перегонки выход целевого продукта 75%. Выход транс-3,3-дибромтрицикло[5.1.0.0<sup>2,4</sup>]октана составляет 70% (ГЖХ) или 90% при использовании удвоенного количества диазометана и катализатора. Продукт также выделяют перегонкой.

Литература

1. Лукин К.А., Зефиоров Н.С.//Ж. орг. химии. 1988. Т. XXIV. № 8. С. 1648–1652.
2. Зефиоров Н.С., Казимирчик И.В., Лукин К.А. Циклоприсоединение дихлоркарбена к олефинам. М.: Наука, 1985. 152 с.

БИЦИКЛО[5.1.0]ОКТАН

$C_8H_{14}$

$M = 110,1986$

Т. кип. 38 °C/20 мм рт. ст. [3]

141,5–142 °C [4]

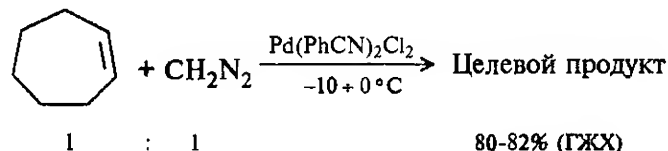
$n_D^{20} = 1,4625$  [3]

$n_D^{25} = 1,4601$  [4]

$d_4^{20} = 0,8494$  [3]

Получение

Способ 1 [1]



Через раствор 1,0 г циклогептена и 0,02 г  $Pd(PhCN)_2Cl_2$  в 5 мл  $CH_2Cl_2$ , помещенный в реактор установки циклопропанирования газообразным диазометаном, пропускают при –10±0 °C  $CH_2N_2$ , генерируемый из 2 г НММ. По окончании реакции продукт выделяют с помощью вакуумной перегонки.

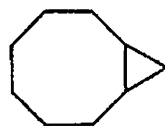
Способ 2 [2]

При использовании в качестве катализатора  $CuCl$  выход продукта снижается до 55%.

Литература

1. Томилов Ю.В., Бордаков В.Г., Долгий И.Е., Нефедов О.М.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 3. С. 582–588.
2. Нефедов О.М., Долгий И.Е., Томилов Ю.В., Бордаков В.Г.//Там же, 1984. № 1. С. 119–124.
3. Нефедов О.М., Агавелян Э.С.//Там же. 1974. № 4. С. 838–842.
4. Friedman L., Shechter H.//J. Am. Chem. Soc. 1961. V. 83. № 14. P. 3159–3160.

# БИЦИКЛО[6.1.0]НОНАН



$C_9H_{16}$

$M = 124,2254$

Т. кип. 43 °C/8 мм рт. ст. [1]  
89 °C/66 мм рт. ст. [2]  
56–56,5 °C/14 мм рт. ст. [3]  
78–79 °C/40 мм рт. ст. [4]  
69–71 °C/30 мм рт. ст. [6]

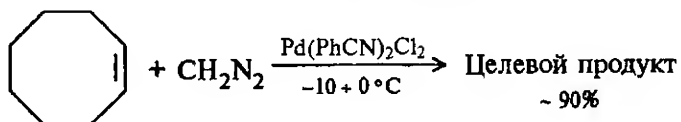
$n_D^{25} = 1,4622$  [1], 1,4673 [6]

$n_D^{20} = 1,4700$  [3], 1,4668 [2]

$d_4^{20} = 0,8731$

## Получение

Способ 1 [4]



Синтез проводят по описанной выше методике циклопропанирования олефинов газовой смесью, состоящей из диазометана и инертного газа. В реактор помещают раствор 1,1 г циклооктена в 5 мл  $CH_2Cl_2$  и 0,02 г  $Pd(PhCN)_2Cl_2$  и при температуре  $-10 \pm 0$  °C барботируют через реакционную массу диазометан, получаемый из 2 г НММ. При этом выход продукта составляет 93% (ГЖХ). Перегонкой выделяют 1,1 г (89%) бицикло[6.1.0]нонана.

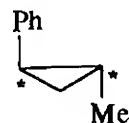
Способ 2 [5]

При использовании  $CuCl$  выход снижается до 78%.

## Литература

1. Friedman L., Shechter H.//J. Am. Chem. Soc. 1961. V. 83. № 14. P. 3159–3160.
2. Core A.C., Woo G.L.//Ibid. 1963. V. 85. № 22. P. 3601–3608.
3. Нефедов О.М., Агавелян Э.С.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. № 4. С. 838–842.
4. Томилов Ю.В., Бордаков В.Г., Долгий И.Е., Нефедов О.М.//Там же. 1984. № 3. С. 582–588.
5. Нефедов О.М., Долгий И.Е., Томилов Ю.В., Бордаков В.Г.//Там же. 1984. (I), 119–124.
6. Friedrick E.C., Domek J.M., Pong R.Y.//J. Org. Chem. 1985. V. 50. № 23. P. 4640–4642.

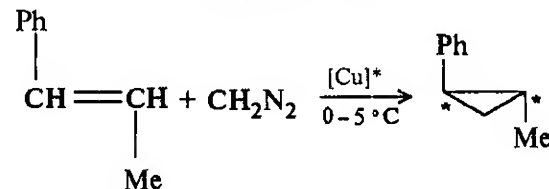
# транс-1-МЕТИЛ-2-ФЕНИЛЦИКЛОПРОПАН



$C_{10}H_{12}$

$M = 132,2048$

## Получение [6]



## Получение катализатора

бис(N)-(S)-α-фенэтилсалицилальдиминато)меди

S-(+)-N-Салицилиден-α-фенэтиламин[(S)-I] и его энантиомер [(R)-I] образуются при взаимодействии соответствующих энантиомеров α-фенэтиламина\* и салицилового альдегида [1, 2]. Так, при нагревании в течение 30 мин на водяной бане смеси 12,23 г свежеперегнанного салицилового альдегида и 13 мл (–)-α-фенилэтиламина с 20 мл метанола образуется (R)-(–)-N-салицилиден-α-фенэтиламин, который при охлаждении выпадает в виде пикриново-желтого осадка. После перекристаллизации из метанола получают 19 г (84%) (R)-I.

(R)-I Т. пл. 73–74 °C  $[\alpha]_D^{25} = -181$  ( $c = 1,04$ ,  $CH_3OH$ )\*\*

(S)-I Т. пл. 75–76 °C  $[\alpha]_D^{25} = +182$  ( $c = 1,04$ ,  $CH_3OH$ )

\*\*  $\alpha_D^{25}$  – оптическое вращение;  $c$  – концентрация в г/100 мл раствора.

Раствор 2,5 г (13 ммоль)  $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$  в 200 мл  $CH_3OH$  добавляют к кипящему раствору 4,3 г (19 ммоль) (S)-I в 75 мл  $EtOAc$ . Цвет реакционной массы становится темно-коричневым. Полученную смесь обрабатывают водой и экстрагируют хлороформом. Собранный экстракт сушат с помощью  $Na_2SO_4$  и упаривают при пониженном давлении. Образующийся темно-коричневый осадок перекристаллизовывают из этанола, в ре-

\* Фенэтиламин получают восстановительным аминированием ацетофенона по Лейкарту [3]. Расщепление его на оптические антиподы производят гидро-сульфатом борнеола [4] или винной кислотой в метаноле [5]. Последовательное применение обоих методов дает возможность получать как право-, так и лево-вращающий амин.

зультате получают 3,1 г (63%) черных игольчатых кристаллов бис[N-(S)- $\alpha$ -фенэтилсалицилальдиминато]меди [(S)-II] с Т. пл. 142–143 °С.

Аналогичным образом из (R)-I получают бис[N-(R)- $\alpha$ -фенэтилсалицилальдиминато]меди [(R)-II] с Т. пл. 143–144 °С. Насыщенная окраска раствора делает невозможным измерение оптического вращения.

Физико-химические характеристики катализаторов приведены ниже:

Катализатор	Т. кип., °С/мм рт.ст.	$\alpha_D^{25}$ *, град	$\epsilon$ , г/100 мл	$[\alpha]_D^{25}$ , град
(R)-II	73–76/20	+0,125	2,95	+8,48
(S)-II	74–76/20	–0,151	3,23	–9,35

\*Измерение проводили в кювете ( $l = 5$  см).

В отдельной установке получают диазометан по модифицированной методике Гаспара – Рота. В трехгорлую колбу вместимостью 300 мл без шлифов, снабженную трубкой для ввода очищенного  $N_2$  (конец трубки достигает дна колбы), помещают 100 мл 50%-го водного раствора КОН и 25 мл декалина. Смесь перемешивают на магнитной мешалке. Поддерживая температуру 0–5 °С, в токе азота порциями по 1 г с интервалом 10 мин добавляют 15 г НММ. Скорость подачи азота 50–100 мл/мин (уменьшение скорости до 30 мл/мин приводит к накоплению диазометана в колбе и взрыву). Образующийся диазометан с потоком азота проходит через трубку, заполненную гранулированным КОН, а затем попадает в реакционную колбу (100 мл), выходной патрубком которой снабжен вертикальным холодильником, охлаждаемым до –70 °С. Верхняя часть холодильника соединена с ловушкой, заполненной эфирным раствором уксусной кислоты.

Разбавленный азотом диазометан при 0 °С барботирует через смесь 212 мг (0,41 ммоль) (R)-II и 16 г (130 ммоль) *транс*-пропенилбензола. После добавления последней порции N-метил-N-нитрозомочевина в течение 1 ч продолжают подавать азот. Полученную массу перегоняют в вакууме, выделяя легкую фракцию (15,4 г, Т. кип. 70–80 °С/20 мм рт. ст.), содержащую в основном *транс*-1-метил-2-фенилциклопропан и некоторое количество исходного олефина. Эту фракцию несколько раз промывают раствором 1М HCl, сушат с помощью  $Na_2SO_4$  и пропускают через короткую колонку с оксидом алюминия. Дополнительной очисткой с помощью препаративной ГЖХ (Apiezon L 30%, 2 м) получают аналитически чистый продукт в оптически активной форме.

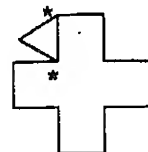
## Литература

1. Smith H.E., Cook S.L., Warren M.E., Jr.//J. Org. Chem. 1964. V. 29. P. 2265–2272.
2. Терентьев А.П., Потапов В.М.//Ж. общ. химии. 1958. Т. 28. № 5. С. 1161–1166.
3. Ингерсолл А.//Синтез орг. препаратов. М.: Издательство. 1949. Сб. 2, с. 526.
4. Терентьев А.П., Потапов В.М.//Ж. общ. химии. 1956. Т. 26. № 5. С. 1225.
5. Theilacker W., Winkler H.G.//Ber. 1954. Bd. 87. S. 690.
6. Nozaki H., Takaya H., Moriuti S., Noyori R.//Tetrahedron. 1968. V. 24. № 9. P. 3655–3669.

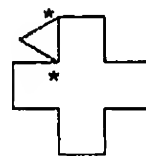
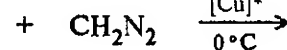
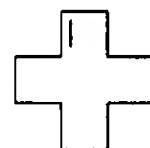
## *транс*-БИЦИКЛО[10.1.0]ТРИДЕКАН



$$M = 180,3326$$



## Получение [1]



51%

[Cu]\* – Бис[N-(R)- $\alpha$ -фенэтилсалицилальдиминато]медь [(R)-II или его энантиомер (S)-II].

Получение катализатора, синтез и выделение продукта проводят аналогично описанному ранее (см. *транс*-1-Метил-2-фенилциклопропан,  $C_{10}H_{12}$ , [C<sub>3</sub>]). Физико-химические характеристики катализаторов приведены ниже:

Катализатор	Т. кип., °С/мм рт.ст.	$\alpha_D^{25}$ *, град	$\epsilon$ , г/100 мл	$[\alpha]_D^{25}$ , град
(R)-II	70–72/2	+0,06	11,8	+1,02
(S)-II	70–72/2	–0,047	7,98	–1,18

\*Измерение проводили в кювете ( $l = 5$  см).

В реакционную колбу помещают 6 г (36 ммоль) *транс*-циклододецена и 220 мг (0,43 ммоль) (R)-II [или (S)-II]. Через полученный раствор барботируют диазометан, генерируемый из 6 г (58 ммоль) N-метил-N-нитрозомочевина. Реакционную массу перегоняют. Выделяют фракцию, кипящую при 70–72 °С/2 мм рт. ст. Промывают раствором HCl, сушат  $Na_2SO_4$  и пропускают через оксид алюминия. С помощью препаративной ГЖХ выделяют чистый, оптически активный *транс*-бицикло[10.1.0]тридекан.

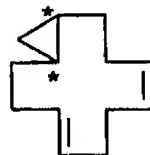
## Литература

1. Nozaki H., Takaya H., Moriuti S., Noyori R.//Tetrahedron. 1968. V. 24. № 9. P. 3655–3669.

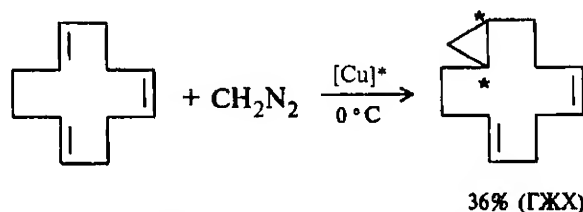
транс-БИЦИКЛО[10.1.0]ТРИДЕКА-4Z,8E-ДИЕН

$C_{13}H_{20}$

$M = 176,301$



Получение [I]



[Cu]\* – Бис[N-(R)-α-фенэтилсалицилальдиминато]медь [(R)-II или энантиомер (S)-II].

Физико-химические характеристики катализаторов, используемых в реакции циклопропанирования циклододека-1Z,5E,9E-триена, приведены ниже:

Катализатор	Т. кип., °C/мм рт.ст.	$\alpha_D^{25}$ , град	с, г/100 мл	$[\alpha]_D^{25}$ , град
(R)-II	69–71/2	+0,027	7,59	+0,71
(S)-II	70–71/2	–0,034	9,04	–0,75

\*Изменение оптического вращения проводили в кювете ( $l = 5$  см).

Получение катализатора, синтез и выделение продукта проводят аналогично описанному ранее (см. транс-1-Метил-2-фенилциклопропан,  $C_{10}H_{12}$ , [C<sub>3</sub>]).

Через раствор 230 мг (0,45 ммоль) (R)-II или (S)-II в 23,6 г (150 ммоль) циклододека-1Z, 5E, 9E-триена при 0 °C пропускают диазометан, генерируемый из 15 г (150 ммоль) N-метил-N-нитрозомочевина. Полученную реакционную массу перегоняют, собирая легкую фракцию (17,6 г, Т. кип. 60–68 °C/2 мм рт. ст.). С помощью препаративной ГЖХ выделяют чистый, оптически активный транс-бицикло[10.1.0]тридека-4Z, 8E-диен. Реакционная масса содержит (ГЖХ) 36% транс-бицикло[10.1.0]тридека-4Z, 8E-диена, 4% цис-бицикло[10.1.0]тридека-4E, 8E-диена, 2,4% трицикло[11.1.0(цис)-0<sup>4,6</sup> (транс)]тетрадец-9E-ена, 0,6% трицикло[11.1.0(транс)-0<sup>4,6</sup> (транс)]тетрадец-9Z-ена и следовые количества тетрацикло[12.1.0(цис)-0<sup>4,6</sup> (транс)-0<sup>9,11</sup> (транс)]пентадекана.

Литература

1. Nozaki H., Takaya H., Moriuti S., Noyori R.//Tetrahedron. 1968. V. 24. № 9. P. 3655–3669.

1-АЛЛИЛ-1-(n-ПЕНТИЛ)ЦИКЛОПРОПАН (I)

1-АЛЛИЛ-1-(n-ГЕПТИЛ)ЦИКЛОПРОПАН (II)

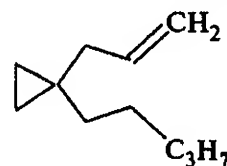
1-АЛЛИЛ-1-(n-ДЕЦИЛ)ЦИКЛОПРОПАН (III)

$C_{11}H_{20}$

$M = 152,279$

Т. кип. 81–82 °C/27 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,4378$



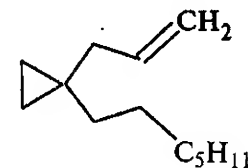
I

$C_{13}H_{24}$

$M = 180,3326$

Т. кип. 62–63 °C/3 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,4433$



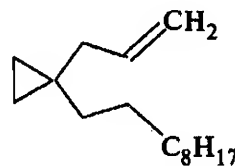
II

$C_{16}H_{30}$

$M = 222,413$

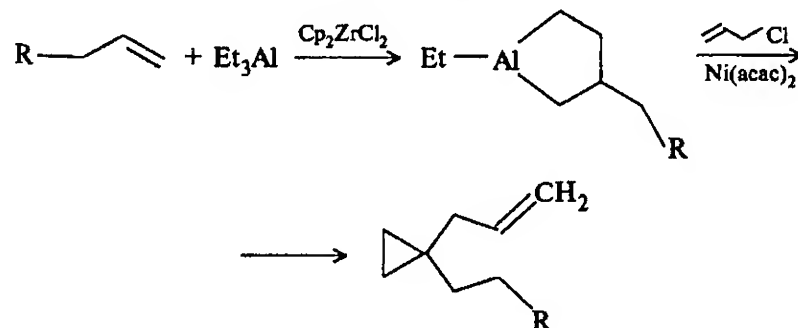
Т. кип. 79–80 °C/1 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,4488$



III

Получение [I]



Выход 55% (I), 62% (II), 70% (III)

В трехгорлую колбу вместимостью 100 мл, снабженную обратным холодильником, термометром и затвором, в токе аргона вносят 0,04 г (0,14 ммоль)  $Cp_2ZrCl_2$ , 1,45 мл (9,61 ммоль)  $AlEt_3$  (конц. 91,8%) и при комнатной температуре добавляют 1 мл

(6,37 ммоль) октена-1 (либо соответствующее количество гексена или ундецена). Реакция сопровождается выделением этана и завершается за 8–12 ч.

К полученной реакционной массе в токе аргона при охлаждении ( $-10 \pm 0^\circ\text{C}$ ) добавляют 3 мл эфира, 2,36 мл (28,91 ммоль) аллилхлорида и 0,08 г (0,32 ммоль) свежеевозогнанного  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ . Реакционную смесь выдерживают при этой температуре 10–15 мин, затем охлаждение прекращают. Наблюдается постепенный подъем температуры. При  $10^\circ\text{C}$  начинается бурное выделение пропилена, температура повышается до  $30\text{--}40^\circ\text{C}$ .

Реакционную массу перемешивают при комнатной температуре до прекращения газовыделения (4–6 ч), затем в токе аргона добавляют 50 мл пентана и разлагают при  $0^\circ\text{C}$ , медленно прикапывая 10–15%-й раствор  $\text{HCl}$ . Обработанную таким образом реакционную массу экстрагируют пентаном (50 мл  $\times$  4), экстракт промывают 50 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , сушат над  $\text{MgSO}_4$  и упаривают. Остаток перегоняют при пониженном давлении. В результате выделяют 0,71 г (62%) 1-аллил-1-(*n*-гептил)циклопропана.

#### Литература

1. Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Золотарев А.П. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 5. С. 1190–1191.

#### БУТИЛСПИРОПЕНТАН

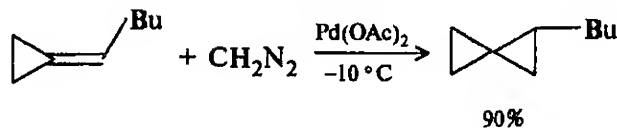


$\text{C}_9\text{H}_{16}$

$M = 124,2254$

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.): 0,37–1,8 м.

#### Получение [1]



К перемешиваемому раствору 1 ммоль пентилиденциклопропана и диазометана, полученного из 2,5 г нитрозометилмочевин (получение эфирного раствора  $\text{CH}_2\text{N}_2$  см. Диазометан,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ ,  $[\text{C}_3]$ ), в 25 мл эфира при  $0^\circ\text{C}$  прибавляют 10 мг диацетата палладия. После прекращения выделения азота реакционную смесь фильтруют, эфир отгоняют. Образующийся бутилспиропентан выделяют методом препаративной ГЖХ (ПАХВ-08, колонка  $5000 \times 5$  мм, жидкая фаза – SE-30, газ-носитель – гелий).

#### Литература

1. Зефиров Н.С., Лукин К.А., Тимофеева А.Ю. // Ж. орг. химии. 1987. Т. 23. № 12. С. 2545–2548.

#### СПИРОГЕКСАН



$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$

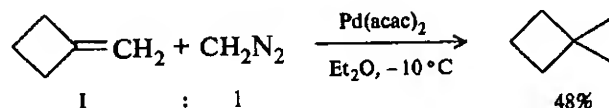
$M = 82,145$

Т. кип.  $70^\circ\text{C}$  [1]

$n_D^{22} = 1,4245$  [1]

$d_4^{20} = 0,855$  [1]

#### Получение [2]

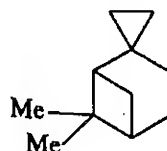


К охлажденному до  $-10^\circ\text{C}$  раствору 0,01 моль непредельного соединения и 0,03 г (0,1 ммоль)  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  в 20 мл эфира при интенсивном перемешивании медленно добавляют 20 мл эфирного раствора диазометана, полученного из 1,47 г НММ (см. Диазометан,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ ,  $[\text{C}_3]$ ). После окончания реакции растворитель упаривают, остаток перегоняют. В результате получают целевой спирогексан. Продукт может быть получен с количественным выходом при увеличении расхода диазометана\*. Раствор диазометана добавляют до тех пор, пока происходит потребление исходного олефина (контроль по ГЖХ).

#### Литература

1. McGreen D.E. // Can. J. Chem. 1960. V. 38. № 9. P. 1638–1639.  
2. Джемилев У.М., Докичев В.А., Султанов С.З. и др. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1989. № 8. С. 1861–1869.

#### 6',6'-ДИМЕТИЛСПИРО(ЦИКЛОПРОПАН-1,2'-НОРПИНАН)



$\text{C}_{11}\text{H}_{18}$

$M = 150,2632$

Т. кип.  $57\text{--}61^\circ\text{C}/13$  мм рт. ст. [1]

$36,5^\circ\text{C}/7$  мм рт. ст. [2]

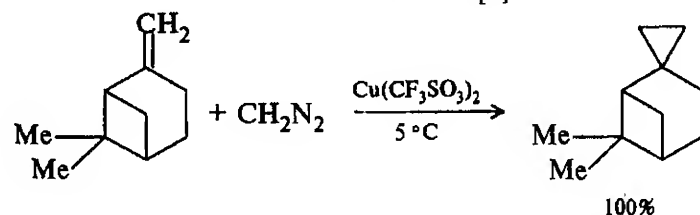
$71\text{--}73^\circ\text{C}/18$  мм рт. ст. [3]

$n_D^{20} = 1,4762$  [2]

$n_D^{25} = 1,4765$  [3]

\*Для мольных соотношений олефин:диазометан (1:2, 1:3 и т. д.) количество НММ увеличивают в соответствующее число раз – 2, 3 и т. д.

**Получение**  
*Способ 1* [4]



В реактор помещают 1 г β-пинена и 5 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Смесь охлаждают до 5 °С с помощью бани со льдом и добавляют 0,053 г Cu(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Поддерживая температуру реакционной массы 5 °С, при интенсивном перемешивании прикапывают раствор диазометана в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, приготовленный из 8 г НММ (см. Диазометан, CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, [C<sub>3</sub>]). После окончания реакции упаривают растворитель, а целевой продукт выделяют с помощью препаративной ГЖХ (100 °С, жидкая фаза – SF-30, *l* = 5 м). Выход 6',6'-диметилспиро(циклопропан-1,2'-норпинана) 100% (ГЖХ).

*Способ 2* [1]

Использование в качестве катализатора ацетата палладия(II) снижает выход продукта до 63% [1].

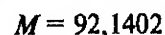
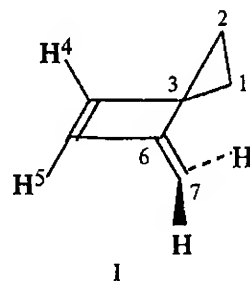
**Литература**

1. Suda M. // Synthesis. 1981. № 9. P. 714.
2. Koch S.D., Kliss R.M., Lopekes D.V., Wineman R.J. // J. Org. Chem. 1961. V. 26. № 9. P. 3122–3125.
3. Friedrich E.C., Domek J.M., Pong R.Y. // Ibid. 1985. V. 50. № 23. P. 4640–4642.
4. Майданова И.О. Дисс. на соиск. ... канд. хим. наук. Уфа, ИОХ УНЦ РАН, 1995.

**6-МЕТИЛЕНСПИРО[2.3]ГЕКСЕН-4 (I)**

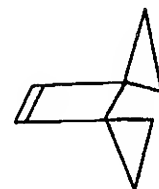
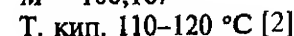
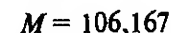
**ДИСПИРО[2.0.2.2]ОКТЕН-7 (II)**

**ДИСПИРО(ЦИКЛОПРОПАН-1',2'-БИЦИКЛО[2.1.0]ПЕНТАН-3,1''-ЦИКЛОПРОПАН) (III)**



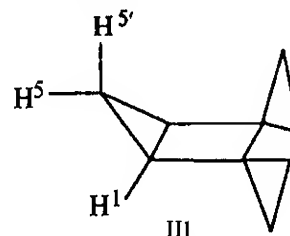
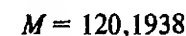
I

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м. д.): 0,73–1,10 (4H, циклопр.); 4,17 ж.с. (1H, H<sup>7</sup>); 4,58 ж.с. (1H, H<sup>7</sup>); 6,31 (H<sup>4</sup>, *J*<sub>AB</sub> = 3,0 Гц); 6,51 (H<sup>5</sup>).  
Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (δ, м. д.): 35,05 (C<sup>3</sup>); 7,24 (C<sup>1</sup>=C<sup>2</sup>); 134,98 (C<sup>4</sup>); 146,68 (C<sup>5</sup>); 154,29 (C<sup>6</sup>); 92,59 (C<sup>7</sup>).  
УФ-Спектр (λ<sub>max</sub>, нм, [ε], циклогексан): 233 [15100].



II

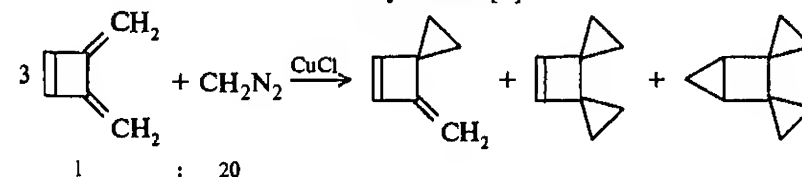
Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м. д.): 0,47 м (4H); 0,73 м (4H); 6,13 с (2H).



III

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м. д.): –0,56±–0,39 (2H); –0,39±0,36 (6H); 0,43–0,80 (1H, вероятно экзо-H<sup>5</sup>); 0,85–1,00 (1H, эндо-H<sup>5</sup>) и 1,54 ж. кв (2H, *J*<sub>1</sub> = 6,0 Гц, *J*<sub>2</sub> = 1,2 Гц).

**Получение** [1]



I : 20

В колбу грушевидной формы, снабженную обратным холодильником (–30 °С) и трубкой для ввода газа, помещают 4 г (0,051 моль) 3,4-диметилциклобутена-1, 50 мл пентана и 250 мг хлорида меди(I). При комнатной температуре и интенсивном перемешивании раствора в колбу подают газовую смесь азота с диазометаном. [Постепенное прибавление диазометана с умеренной скоростью предотвращает образование взрывоопасной концентрации диазометана в объеме колбы.] Реакцию завершают после добавления 20-кратного избытка диазометана (соответственно 120 г нитрозометилмочевины).

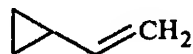
По данным газовой хроматографии реакционная масса содержит 6-метиленспиро[2,3]гексен-4, диспиро[2.0.2.2]октен-7 и

диспиро(циклопропан-1,2'-бицикло[2.1.0]пентан-3',1"-циклопропан) в соотношении 5,85:1,00:1,72. Реакционную массу декантируют от катализатора и полимера и перегоняют под вакуумом. Продукты циклопропанирования выделяют методом препаративной газовой хроматографии (Varian 920, 65 °C), относительное время удерживания 0,56 (I) ; 1,00 (II) ; 0,87 (III).

#### Литература

1. Blickle P., Bloch M., Jones T.B. // Chem. Ber. 1979. Bd. 112. S. 3691-3702.
2. Dolbier W.R., Lomas D., Garza T. e. a. // Tetrahedron: 1972. V. 28. № 12. P. 3185-3189.

#### ВИНИЛЦИКЛОПРОПАН

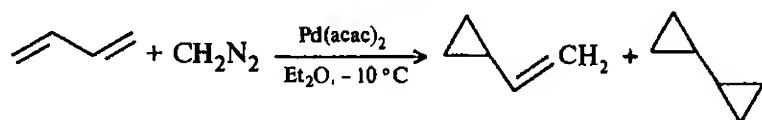


$$M = 68,1182$$

$$T. \text{ кип. } 40^\circ\text{C} [1]$$

$$n_D^{25} = 1,4110 [1]$$

#### Получение [2]



$$\begin{matrix} 1 & : & 1 \\ 1 & : & 2 \end{matrix}$$

$$62\%$$

$$3\%$$

$$67\%$$

$$29\%$$

К охлажденному до  $-10^\circ\text{C}$  раствору 0,54 г (0,01 моль) бутадиена и 0,03 г (0,1 ммоль)  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  в 20 мл эфира при интенсивном перемешивании прикапывают 20 мл эфирного раствора диазометана, генерируемого из 1,47 г НММ (см. Диазометан,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ ,  $[\text{C}_3]$ ). После окончания реакции растворитель упаривают, остаток перегоняют. Для мольного отношения олефин:диазометан 1:2 количество нитрозометилмочевины увеличивают в 2 раза.

#### Литература

1. Wittig G., Wingler F. // Chem. Ber. 1964. Bd. 97. № 8. S. 2146-2164.
2. Джемилев У.М., Докичев В.А., Султанов С.З. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 8. С. 1861-1869.

#### цис-1-МЕТИЛ-2-ЦИКЛОПРОПИЛЭТИЛЕН



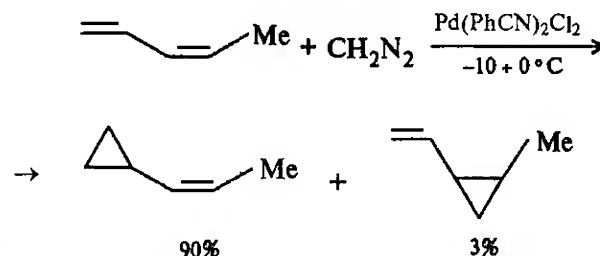
$$M = 82,145$$

$$T. \text{ кип. } 71-73^\circ\text{C} [1]$$

$$71-72^\circ\text{C} [2]$$

#### Получение

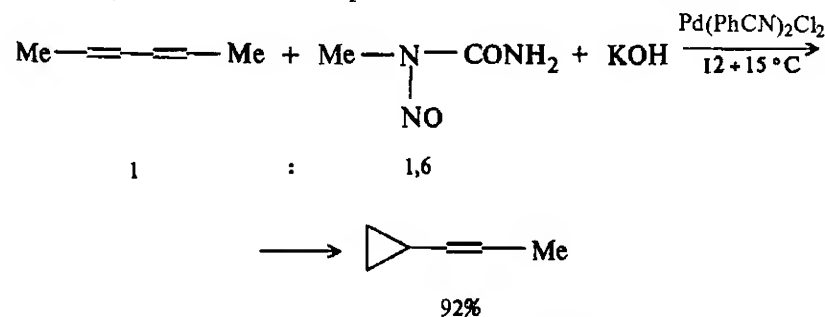
##### Способ 1 [1]



В реактор установки, предназначенной для циклопропанирования олефинов газовой смесью диазометана с инертным газом (см. Диазометан,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ ,  $[\text{C}_3]$ ), помещают 1,35 г цис-пиперилена, 5 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и 0,02 г  $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ . Реакционную массу охлаждают до  $-10^\circ\text{C}$  и, поддерживая данную температуру, через раствор пропускают газообразный диазометан, полученный из 4 г НММ. В результате получают 1,3 г (90%) пропенилциклопропана.

##### Способ 2 [2]

Описанная выше методика была усовершенствована. В качестве циклопропанирующего агента был использован диазометан, получаемый из N-нитрозо-N-метилмочевины *in situ*.



В колбу, снабженную мешалкой, воронкой для загрузки порошка и змеевиковым холодильником, помещают 0,2 моль непердельного соединения, 50-100 мл метилхлорида и -80 мл 40%-го водного раствора  $\text{KOH}$ . Затем при  $10-20^\circ\text{C}$  добавляют первую порцию НММ (2-3 г) и 0,3 ммоль палладиевого катализатора, растворенного в 5 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . После начала газовыделения к реакционной массе добавляют порциями со скоростью -1,5 г/мин оставшееся количество НММ. После окончания реакции органический слой отделяют, водный слой экстрагируют

гексаном. Затем гексановый экстракт и основной органический слой объединяют, фильтруют через  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , упаривают и перегоняют. Выход продукта 92%.

### Способ 2 [3]

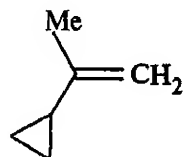
Циклопропанирование *цис*-пиперилена эфирным раствором диазометана в присутствии  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  ( $-10^\circ\text{C}$ , олефин:диазометан = 1:1) приводит к образованию *цис*-1-метил-2-циклопропилэтилена с выходом 53%.

При вовлечении в реакцию *транс*-пиперилена выход *транс*-1-метил-2-циклопропилэтилена составляет 64%.

### Литература

1. Томилов Ю.В., Бордаков В.Г., Долгий Е.И., Нефедов О.М.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 3. С. 582-588.
2. Nefedov O.M., Tomilov Yu.V., Kostitsyn A.B. e.a.//Mendeleev Commun. 1992. № 1. P. 13-15.
3. Джемилев У.М., Докичев В.А., Султанов С.З. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 8. P. 1861-1869.

### (1-МЕТИЛЭТЕНИЛ)ЦИКЛОПРОПАН (ИЗОПРОПЕНИЛЦИКЛОПРОПАН)

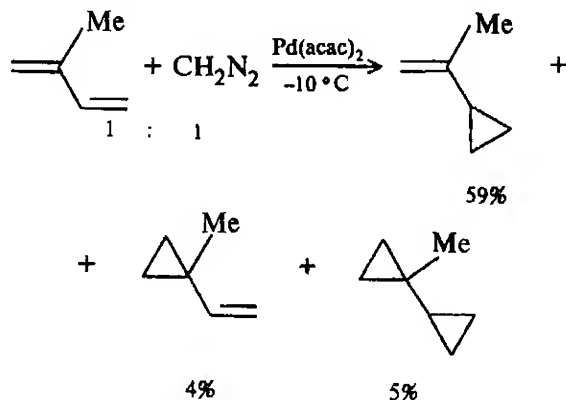


$M = 82,145$

$T. \text{ кип. } 71^\circ\text{C}/760 \text{ мм рт. ст. [2]}$

### Получение

#### Способ 1 [3]



К охлажденному до  $-10^\circ\text{C}$  раствору 0,01 моль неопределенного соединения и 0,03 г (0,1 моль)  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  в 20 мл эфира при интенсивном перемешивании прикапывают 20 мл эфирного раствора диазометана, полученного из 1,47 г НММ (см. Диазометан,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , [C3]). После окончания реакции растворитель упаривают, остаток перегоняют. Выход изопропенилциклопропана составляет 59%. Аналитически чистый образец выделяют методом препаративной ГЖХ.

### Способ 2 [1]

При циклопропанировании газообразным диазометаном (2,7 г изопрена, 0,02 г  $[\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl}]_2$  или 0,02 г  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 8 г N-нитрозо-N-метилмочевины,  $-10 \pm 0^\circ\text{C}$ ) реакционная смесь (ГЖХ) содержит 70% изопропенилциклопропана, 12% 1-метил-1-винилциклопропана ( $[\text{C}_3]$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{10}$ ,  $M = 82$ , Т. кип.  $54,5^\circ\text{C}$  [4],  $58^\circ\text{C}$  [2],  $n_D^{20} = 1,4084$  [4],  $d_4^{20} = 0,7376$  [4]), 9% 1-циклопропил-1-метилциклопропана и исходный диен.

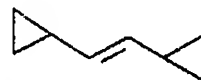
### Способ 3 [5]

Авторы предлагают использовать в качестве катализатора данного процесса 10%-й  $\text{Pd}/\text{C}$ . Синтез проводят аналогично описанному для экзо-трицикло[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]октана ( $[\text{C}_3]$ ,  $\text{C}_8\text{H}_{12}$ ), соотношение  $\text{Pd}$ :диен: $\text{CH}_2\text{N}_2 = 1:400:400$ ,  $0^\circ\text{C}$ , выход изопропенилциклопропана 67%.

### Литература

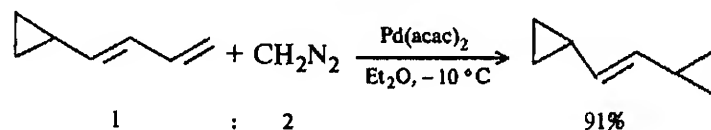
1. Томилов Ю.В., Бордаков В.Г., Долгий И.Е., Нефедов О.М.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 3. С. 582-588.
2. Takahashi T.//J. Polymer Science. 1968. Part A-I. V. 6. № 2. P. 403-411.
3. Джемилев У.М., Докичев В.А., Султанов С.З. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 8. С. 1861-1869.
4. Нахапетян Л.А., Сафонов И.Л., Казанский Б.А.//Изв. АН СССР. ОХН. 1962. № 5. С. 902-905.
5. Джемилев У.М., Толстиков Г.А., Нефедов О.М. и др. А. с. 1504965 (СССР) 1989.

### 1,2-ДИЦИКЛОПРОПИЛЭТИЛЕН



$M = 108,1828$

### Получение [1]



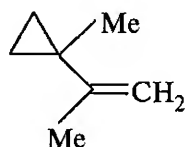


К охлажденному до  $-10^{\circ}\text{C}$  раствору 0,01 моль неопределенного соединения и 0,03 г (0,1 ммоль)  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  в 20 мл эфира при интенсивном перемешивании добавляют 40 мл эфирного раствора диазометана, полученного из 2,94 г НММ (см. Диазометан,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , [С<sub>3</sub>]). По окончании реакции растворитель упаривают, остаток перегоняют. В результате получают 1,2-дициклопропилэтилен.

#### Литература

1. Джемилев У.М., Докичев В.А., Султанов С.З. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 8. С. 1861–1869.

#### 1-МЕТИЛ-1-(1-МЕТИЛЭТЕН-1-ИЛ)ЦИКЛОПРОПАН [1-МЕТИЛ-1-(1-МЕТИЛВИНИЛ)ЦИКЛОПРОПАН] [1-МЕТИЛ-1-ИЗОПРОПЕНИЛЦИКЛОПРОПАН]



$\text{C}_7\text{H}_{12}$

$M = 96,1718$

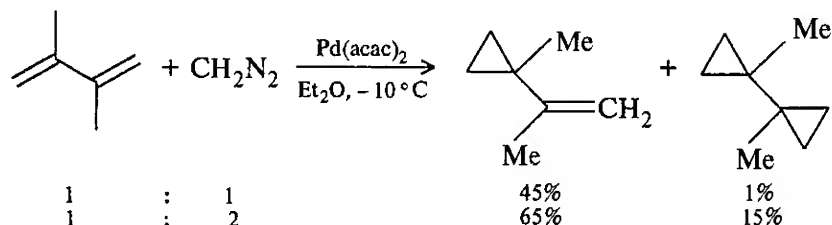
Т. кип.  $84^{\circ}\text{C}$  [2]

$82,5^{\circ}\text{C}/736$  мм рт. ст. [3]

$n_D^{25} = 1,4223$  [2]

$n_D^{18} = 1,4291$  [3]

#### Получение [1]



К охлажденному до  $-10^{\circ}\text{C}$  раствору 0,82 г (0,01 моль) диметилбутадиена и 0,03 г (0,1 ммоль)  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  в 20 мл эфира при интенсивном перемешивании прикапывают 20 мл эфирного раствора диазометана, полученного из 1,47 г НММ (см. Диазометан,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , [С<sub>3</sub>]). По окончании реакции растворитель упаривают, остаток перегоняют. При необходимости аналитически чистый образец может быть выделен методом препаративной ГЖХ.

#### Литература

1. Джемилев У.М., Докичев В.А., Султанов С.З. и др. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1989. № 8. С. 1861–1869.

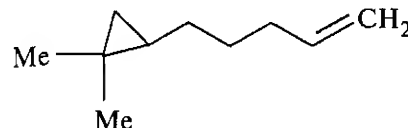
2. Skattebol Z. // Acta Chem. Scand. 1963. V. 17. № 3. P. 1683–1693.

3. Помяткин И.А., Баленкова Е.С., Анфилогова С.Н. // Ж. орг. химии. 1982. Т. 18. № 3. С. 532–535.

#### 1,1-ДИМЕТИЛ-2-(ПЕНТЕН-4-ИЛ-1)ЦИКЛОПРОПАН (I) (5-МЕТИЛГЕКСЕН-4-ИЛ-1)ЦИКЛОПРОПАН (II) 1,1-ДИМЕТИЛ-2-(3-ЦИКЛОПРОПИЛПРОПИЛ-1)ЦИКЛОПРОПАН (III) [1-ЦИКЛОПРОПИЛ-3-(2,2-ДИМЕТИЛЦИКЛОПРОПИЛ)ПРОПАН]

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$

$M = 138,2522$



I

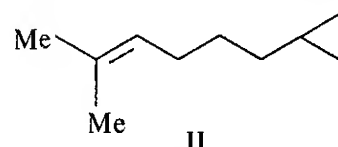
Бесцветная жидкость.

ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 915, 995, 1025, 1375, 1450, 1640.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.,  $\text{CCl}_4$ ): 5,4–5,9 (1H); 4,7–5,2 (2H); 1,8–2,3 (2H); 1,1–1,8 (5H); 1,02 с (6H); 0,2–0,5 (2H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$

$M = 138,2522$

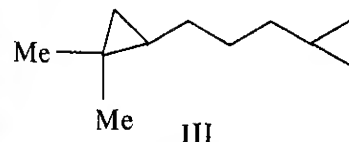


II

Бесцветная жидкость.

ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 820, 1015, 1370, 1440.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.,  $\text{CCl}_4$ ): 5,1 (1H); 1,8–2,2 (2H); 1,67 с (3H); 1,57 с (3H); 0,8–1,7 (5H); 0,1–0,8 (4H).



III

Бесцветная жидкость.

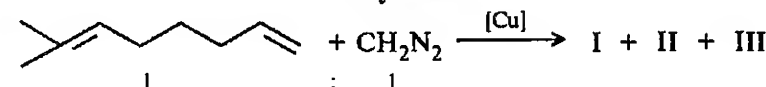
ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1015, 1450.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.,  $\text{CCl}_4$ ): 1,02 с (6H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}$

$M = 152,279$

#### Получение



50 мг катализатора и 0,83 г (1,0 мл) 1-метилоктадиена-2,7 [2] помещают в реакционную колбу вместимостью 15 мл, выполненную в виде пробирки и снабженную отводным патрубком, магнитной мешалкой и резиновой пробкой с отверстием, через которое введена стеклянная трубка барботера. Нижний конец барботера достигает дна колбы. Поток сухого азота барботируют через осушенный с помощью КОН раствор диазометана в эфире (раствор диазометана находится в отдельной колбе). Увлекаемый потоком азота диазометан подают через барботер в реакционную колбу. Синтез проводят при постоянном перемешивании.

Таблица 7  
Зависимость параметров реакции циклопропанирования  
1-метилоктадиена-2,7 от структуры катализатора

Катализатор	Конверсия диена	Соотношение продуктов реакции		
		I	II	III
Cu(acac) <sub>2</sub>	90%	1	0,1	0,6
[3] Cu(OTf) <sub>2</sub> *	50%	1	2,5	0,4

\*Наблюдается циклопропанирование наименее замещенной С=С-связи. Прибавление дополнительных 20 мг катализатора к реакционной массе приводит к растворению черного осадка и образованию прозрачного светло-зеленого раствора.

нии, поддерживая с помощью бани со льдом температуру реакционной массы 0–10 °С. Непрореагировавший диазометан отводят через трубку к противоположной стороне вытяжного шкафа.

После того как прореагирует 10% диена раствор реакционной массы становится светлым и прозрачным. Относительное содержание продуктов определяют с помощью парофазной хроматографии (колонка 10 футов × 0,25 дюйма\*, Arieson J. on Firebrick\*\*, 180 °С). Относительное время удерживания на данной колонке: октан – 1,00; 1-метилоктадиен-2,7 – 1,36; (I) – 1,60; (II) – 2,60 и (III) – 3,01. Подачу диазометана продолжают до тех пор, пока конверсия диена не достигнет 50–90%, после чего полученную смесь вновь анализируют.

По окончании реакции смесь экстрагируют пентаном (30 мл), промывают насыщенным водным раствором NH<sub>4</sub>Cl–NH<sub>3</sub> (рН = 9, 20 мл×2), водой (20 мл×2), насыщенным раствором соли (20 мл) и сушат Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Растворитель отгоняют. Продукты I–III выделяют с помощью препаративной парофазной ГЖХ.

#### Литература

1. Salomon R.G., Kochi J.K.//J. Am. Chem. Soc. 1973. V. 95. № 10. P. 3300–3310.
2. Solomon V.C., Eros D.//Ibid. 1958. V. 80. № 20. P. 5455.
3. Jenkins C.L., Kochi J.K.//Ibid. 1972. V. 94. № 3. P. 843.

#### 1-ЦИКЛОПРОПИЛГЕКСА-1Е,5-ДИЕН



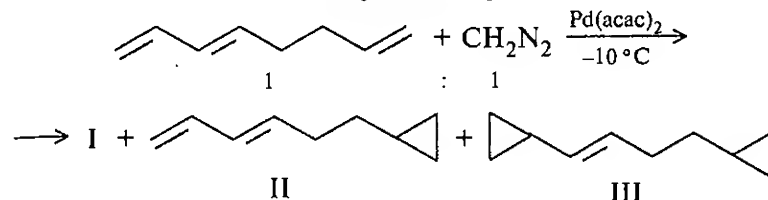
C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>

M = 123,175

ИК-Спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 810, 925, 1020, 1635, 3080.  
Спектр ЯМР <sup>13</sup>C(δ, м.д.): 6,37; 13,48; 31,94; 33,94; 114,47; 127,26; 134,28; 138,40.  
Спектр ЯМР <sup>1</sup>H(δ, м.д.): –0,021+0,81 м (4H); 1,12–1,48 м (1H); 2,04–2,36 м (4H); 4,74–6,50 м (5H) [1].

\*1 фут = 0,3048 м; 1 дюйм = 2,54·10<sup>-2</sup> м.  
Firebrick – диатомитовый носитель.

#### Получение [1]



К охлажденному до –10 °С раствору 1,08 г (0,01 моль) окта-1,3Е,7-триена и 0,03 г (0,1 ммоль) Pd(acac)<sub>2</sub> в 20 мл эфира при интенсивном перемешивании прикапывают 20 мл эфирного раствора диазометана, полученного из 1,47 г НММ (см. Диазометан, CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, [C<sub>3</sub>]). Для мольных соотношений триен:диазометан = 1:2 и 1:3 количество НММ увеличивают в 2 и 3 раза соответственно. Наряду с целевым продуктом наблюдается образование *транс*-6-циклопропилгексадиена-1,3 (II) и *транс*-1,4-дициклопропилбутена-1 (III). Разделяют полученную смесь с помощью препаративной ГЖХ. Выходы продуктов реакции приведены в табл. 8.

Таблица 8  
Зависимость выхода продуктов реакции циклопропанирования  
окта-1,3Е,7-триена от соотношения исходных реагентов

Соотношение реагентов триен:диазометан	Выход продуктов реакции, %			Соотношение реагентов триен:диазометан	Выход продуктов реакции, %		
	I	II	III		I	II	III
1:1	25	3	–	1:3	53	7	26
1:2	49	6	8				

#### Литература

1. Джемилев У.М., Докичев В.А., Султанов С.З. и др.// Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 8. С. 1861–1869.

#### 1-ЦИКЛОПРОПИЛБУТАДИЕН-1,3

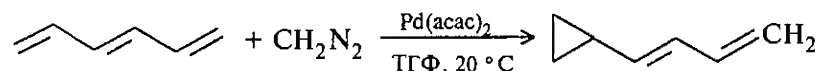
C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>

M = 94,156

Т. кип. 111–112 °С/1 мм рт. ст. [1]

n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4955 [1]

#### Получение [1]



Конверсия 88%

Выход 86%

Селективность 98%

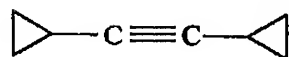
В реакционную колбу, снабженную термометром и капельной воронкой, содержащую 0,8 г (0,01 моль) гексатриена-1,3,5 и 0,01 г (0,033 ммоль) Pd(acac)<sub>2</sub> в 10 мл ТГФ (диоксана, 1,2-

диметоксиэтана) при 20 °С прикапывают при перемешивании раствор диазометана в 10 мл ТГФ, полученный из 1 г НММ (см. Диазометан,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , [C<sub>3</sub>]). По окончании реакции отгоняют растворитель и перегонкой выделяют 0,69 г (86% на загруженный триен) 1-циклопропилбутадиена-1,3.

#### Литература

1. Докичев В.А., Хуснутдинов Р.И., Султанов С.З. и др. А. с. 1492682 (СССР). 1989.

#### ДИЦИКЛОПРОПИЛАЦЕТИЛЕН



$\text{C}_8\text{H}_{10}$

$M = 106,167$

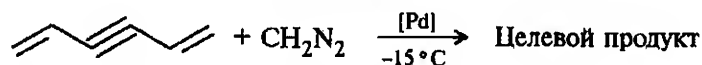
Т. кип. 78–79 °С/82 мм рт. ст. [1]

48–49 °С/12 мм рт. ст. [2]

$n_D^{20} = 1,4898$  [1]

1,4900 [2]

#### Получение [1]

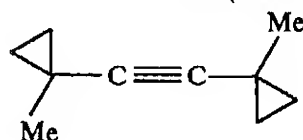


Смесь 180 мг (0,0008 моль) ацетата палладия(II), 50 мл абсолютного эфира и 8 г бензольного раствора дивинилацетилена, содержащего 2,5 г (0,032 моль) дивинилацетилена и 5,5 г бензола, охлаждают до –15 °С. К смеси при интенсивном перемешивании прибавляют 600 мл охлажденного эфирного раствора диазометана, содержащего 16 г (0,38 моль) диазометана, поддерживая температуру реакционной смеси –15 °С. Время прибавления составляет 1–2 ч. Затем перемешивают еще 1 ч при –15 °С и 2 ч при 20 °С. Осадок отфильтровывают, эфир отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Получают 2,8 г (82%) продукта.

#### Литература

1. Зефилов Н.С., Козьмин А.С., Лантева В.Л. и др. А. с. 809796 (СССР). 1979. Заявлено 26.10.79 (ДСП).
2. Kobrich G., Merkel D., Thiem K.-W. // Chem. Ber. 1972. Bd. 105. № 5. S. 1683–1693.

#### БИС(1-МЕТИЛЦИКЛОПРОПИЛ)АЦЕТИЛЕН



$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$

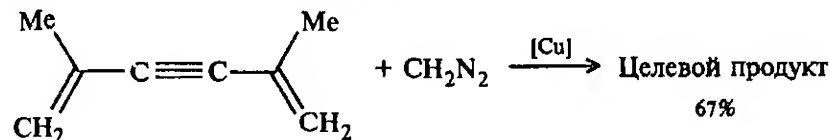
$M = 134,2206$

Т. кип. 82–83 °С/80 мм рт. ст. [1]

106–108 °С/87 мм рт. ст. [2]

$n_D^{20} = 1,4670$  [1]

#### Получение [1]



К смеси 0,5 г (0,00098 моль) бис(N-α-фенилэтилсалицилальдимината)меди(II), 50 мл абсолютного диэтилового эфира и 5 г (0,05 моль) 2,5-диметилгексадиен-1,5-ина-3 при интенсивном перемешивании прибавляют 70 мл охлажденного эфирного раствора диазометана, содержащего 21 г (0,5 моль) диазометана в течение 3 ч. Перемешивание продолжают еще 3 ч при комнатной температуре. Затем отфильтровывают твердый осадок, эфир отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Получают 4,5 г бис(1-метилциклопропил)ацетилена.

#### Литература

1. Зефилов Н.С., Козьмин А.С., Лантева В.Л. и др. А. с. 852849 (СССР). 1981. Б.И. 1981. № 29. С. 112.
2. Dehmlow S., Dehmlow E. // Ann. Chem. 1973. № 10. S. 1753–1756.

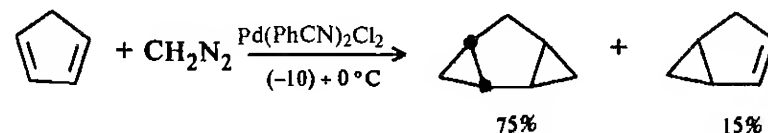
#### транс-ТРИЦИКЛО[4.1.0.0<sup>2,4</sup>]ГЕПТАН

$\text{C}_7\text{H}_8$

$M = 93,1481$

Т. кип. 100–103 °С/750 мм рт. ст. [1]

#### Получение [1]



В реактор установки циклопропанирования газообразным диазометаном (см. Диазометан,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , [C<sub>3</sub>]) помещают 1,3 г (0,02 моль) цикlopentadiена и 3 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . В полученный раствор при –10 °С, непрерывно пропуская  $\text{CH}_2\text{N}_2$  (из 7 г НММ), порциями по 8 мг×3 добавляют  $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ . В результате получают смесь, содержащую 10% исходного cyclopentadiена, 15% бицикло[3.1.0]-гексена-2 и 75% трицикло[4.1.0.0<sup>2,4</sup>]гептана. Последующей перегонкой выделяют 1,1 г (59%) трицикло[4.1.0.0<sup>2,4</sup>]гептана. Смесь перегоняется практически полностью.

тью, причем в первой порции содержится до 15% трицикло[4.1.0.0<sup>2,4</sup>]гептана.

#### Литература

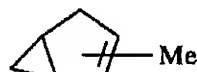
1. Томилов Ю.В., Бордаков В.Г., Долгий И.Е., Неведов О.М. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1984. № 3. С. 582-588.

#### 2-МЕТИЛБИЦИКЛО[3.1.0]ГЕКСЕН-2 (I)

#### 3-МЕТИЛБИЦИКЛО[3.1.0]ГЕКСЕН-2 (II)

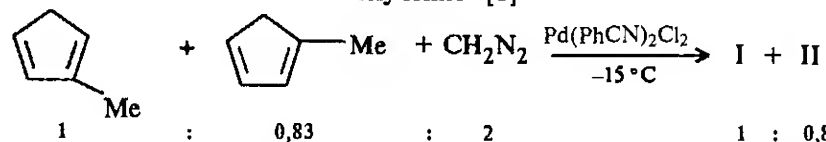
$C_7H_{10}$

$M = 94,156$



Спектр ЯМР  $^1H$  (8, м. д.): 5,52 (0,55H) и 4,92 м (0,45H;  $C=CH$ ); 2,35 м (2H,  $CH_2$ ); 1,8 к и 1,67 м ( $^4J \approx 1$  Гц,  $CH_3$ ); 1,8-1,3 м (5H,  $HC=CH$ ); 0,78 м (1H, *син*-H); -0,08 м (1H, *анти*-H).

#### Получение [1]



В реактор установки, предназначенной для циклопропанирования олефинов газовой смесью диазометана с инертным газом (см. Диазометан  $CH_2N_2$ , [C<sub>3</sub>]), помещают 1,6 г смеси 1- и 2-метилциклопентадиенов, содержащей 6% ЦПД и 3 мл  $CH_2Cl_2$ . Реакционную массу охлаждают до  $-15^\circ C$  и при непрерывной подаче диазометана, получаемого из 4 г N-нитрозо-N-метилмочевины, порциями (7 мг×4) добавляют  $Pd(PhCN)_2Cl_2$ . В результате получают смесь, содержащую 75-78% 2- и 3-метилбицикло[3.1.0]гексенов-2. Оба изомера, дающие при ГЖХ пик, выделяют с помощью препаративной ГЖХ ( $110^\circ C$ ) на хроматографе ЛХП-7И (колонка  $300 \times 1,2$  см, 5% SE-30 на хроматоне N-AW-DMCS, 0,25-0,36 мм; газ-носитель - азот, 200 мл/мин). Выход смеси изомеров составляет 1,2 г (63%).

#### Литература

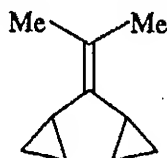
1. Томилов Ю.В., Бордаков В.Г., Долгий И.Е., Неведов О.М. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1984. № 3. С. 582-588.

#### 5-(1-МЕТИЛЭТИЛИДЕН)ТРИЦИКЛО[4.1.0.0<sup>2,4</sup>]ГЕПТАН

$C_{10}H_{14}$

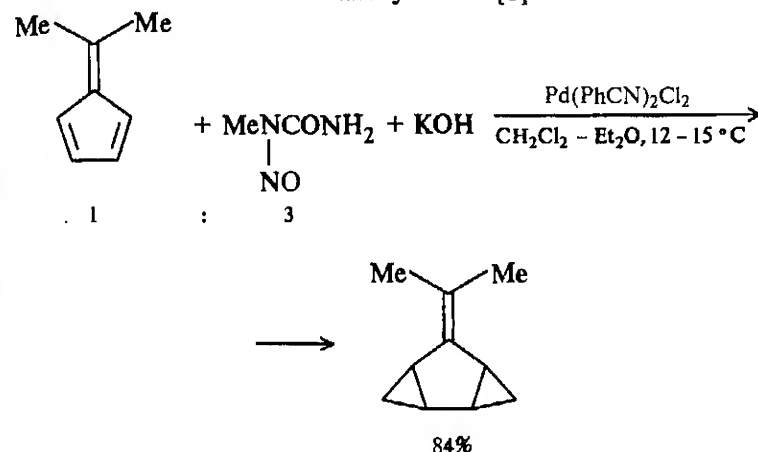
$M = 134,2206$

Т. кип.  $95-97^\circ C/80$  мм рт. ст. [1]



Спектр ЯМР  $^1H$  (8, м. д.): 1,75 с (2 $CH_3$ ); 0,87-1,18 м (4 $CH$ ); 0,78 дт (2 $H_{анти}$ ,  $^2J = 3,9$ ;  $J_{винс} = 7,3$  Гц); 0,27 кв (2 $H_{син}^{3,7}$ ,  $^2J \approx J_{транс} = 3,9$  Гц).

#### Получение [1]



В колбу, снабженную мешалкой, воронкой для загрузки порошка и змеевиковым холодильником, помещают 21,2 г (0,2 моль) диметилфульвена, 50-100 мл растворителя ( $CH_2Cl_2-Et_2O$ ) и ~80 мл 40%-го водного раствора КОН. Затем при  $10-20^\circ C$  добавляют первую порцию N-нитрозо-N-метилмочевины (2-3 г) и 0,3 ммоль палладиевого катализатора, растворенного в 5 мл  $CH_2Cl_2$ . После начала газовой выделения к реакционной массе добавляют порциями со скоростью ~1,5 г/мин оставшееся количество N-нитрозо-N-метилмочевины (олефин : НММ = 1 : 3). После окончания реакции органический слой отделяют, водный экстрагируют гексаном. Гексановый экстракт и основной органический слой объединяют, фильтруют через  $Al_2O_3$ , упаривают и перегонкой выделяют чистый продукт.

#### Литература

1. Nefedov O.M., Tomilov Yu.V., Kostitsyn A.B. e. a. // Mendeleev Commun. 1992. № 1. P. 13-15.

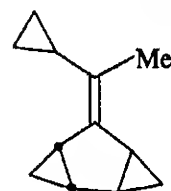
#### 5-(1-ЦИКЛОПРОПИЛЭТИЛИДЕН)ТРИЦИКЛО[4.1.0.0<sup>2,4</sup>]ГЕПТАН

$C_{12}H_{16}$

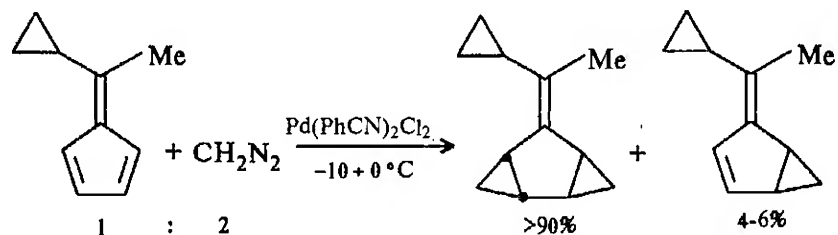
$M = 160,2584$

Т. кип.  $95-98^\circ C/16$  мм рт. ст. [1]

*транс*-Изомер



### Получение [1]

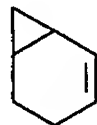


Синтез проводят в установке, предназначенной для циклопропанирования олефинов газовой смесью диазометана с инертным газом (см. Диазометан,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , [C<sub>3</sub>]). Через раствор 2,6 г 6-метил-6-циклопропилфульвена [2] и 0,05 г  $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$  в 5 г  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $-10-0^\circ\text{C}$  пропускают диазометан, генерируемый из 7 г НММ. После завершения реакции полученную массу перегоняют при пониженном давлении, собирая фракцию, кипящую при  $95-98^\circ\text{C}/16$  мм рт. ст. В результате получают 2,8 г (89%) 5-(1-циклопропилэтилиден)трицикло[4.1.0.0<sup>2,4</sup>]гептана. В спектре ЯМР<sup>1</sup>H полученного соединения содержится только один сигнал протонов группы  $\text{CH}_3$ , что свидетельствует об образовании практически только *транс*-изомера.

### Литература

1. Томилов Ю.В., Бордаков В.Г., Долгий И.Е., Нефедов О.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 3. С. 582-588.
2. Olah G.A., Serya Prakash G.K., Gao Liang // J. Org. Chem. 1977. V. 42. P. 661.

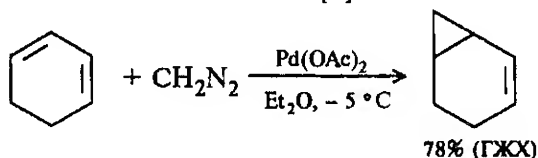
### БИЦИКЛО[4.1.0]ГЕПТЕН-2 [НОРКАРЕН]



### $\text{C}_7\text{H}_{10}$

$M = 94,156$   
Т. кип.  $115^\circ\text{C}$  [2]  
 $n_D^{20} = 1,4740$  [1]  
 $n_D^{25} = 1,4775$  [2]

### Получение Способ 1 [1]



В качестве циклопропанирующего агента используют эфирный раствор диазометана. К охлажденному до  $-5^\circ\text{C}$  раствору 0,16 г (2 ммоль) циклогексадиена-1,3 и диазометана, полученного из 1 г N-нитрозо-N-метилмочевины, в 20 мл эфира при перемешивании добавляют 20 мг диацетата палладия. После прекращения газовой выделения реакционную массу фильтруют через слой силикагеля, растворитель упаривают. Чистый образец выделяют методом препаративной ГЖХ (ПАХВ-08 с катарометром в качестве детектора, колонка  $5000 \times 5$  мм, жидкая фаза – Е-30, газ-носитель – гелий).

### Способ 2 [3]

При использовании в качестве катализатора  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  выход бицикло[4.1.0]гептена-2 равен 43-53%.

### Литература

1. Лукин К.А., Зефилов Н.С. // Ж. орг. химии, 1988. Т. 24. № 8. С. 1648-1652.
2. Wittig G., Wingler F. // Chem. Ber. 1964. Bd. 97. № 8. S. 2146-2164.
3. Джемилев У.М., Докичев В.А., Султанов С.З. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 8. P. 1861-1869.

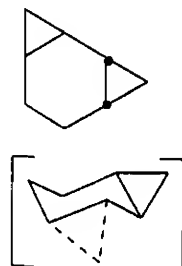
### экзо, эндо-ТРИЦИКЛО[5.1.0.0<sup>2,4</sup>]ОКТАН

### $\text{C}_8\text{H}_{12}$

$M = 108,1828$   
Т. кип.  $73-75^\circ\text{C}/130$  мм рт. ст. [1]  
 $143^\circ\text{C}/760$  мм рт. ст. [2]

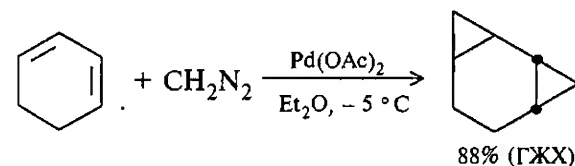
$n_D^{20} = 1,4770$  [1]

$n_D^{25} = 1,4805$  [2]



### Получение

### Способ 1 [1]



В реактор помещают 0,16 г (2 ммоль) циклогексадиена-1,3 в 20 мл эфира и эфирный раствор диазометана, полученный из 2 г N-нитрозо-N-метилмочевины (см. Диазометан,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , [C<sub>3</sub>]). Затем смесь охлаждают до  $-5^\circ\text{C}$  и при перемешивании добавляют 20 мг диацетата палладия. После прекращения газовой выделения

ления реакционную массу фильтруют через слой силикагеля, растворитель упаривают. Перегонкой с выходом 70% получают чистый экзо, эндо-трицикло[5.1.0.0<sup>2,4</sup>]октан.

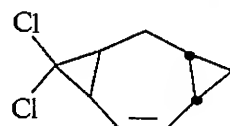
#### Способ 2 [1]

Выход увеличивается до 95% при использовании в качестве исходного соединения норкарена.

#### Литература

1. Лукин К. А., Зефирова Н. С. // Ж. орг. химии, 1988. Т. 24. № 8. С. 1648–1652.
2. Wittig G., Wiegler F. // Chem. Ber. 1964. Bd. 97. № 8. S. 2146–2164.

#### 4,4-ДИХЛОТРИЦИКЛО[6.1.0.0<sup>3,5</sup>]НОНЕН-6



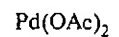
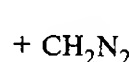
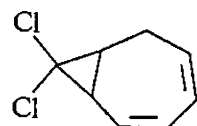
$$M = 189,084$$

$$T. \text{ кип. } 76-78^\circ\text{C}/2 \text{ мм рт. ст. [1]}$$

$$n_D^{20} = 1,5430 [1]$$

Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (δ, м. д.): 12,80; 14,39; 14,52; 21,36; 29,88; 31,65; 65,06 (CCl<sub>2</sub>); 119,43; 132,70 – транс-изомер.

#### Получение [1]



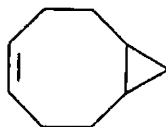
Целевой продукт  
90% (ГЖХ)

К охлаждаемому до  $-5^\circ\text{C}$  раствору 2 ммоль олефина, синтезированного по известной методике [2], и диазометана, полученного из 2 г нитрозометилмочевины, в 20 мл эфира добавляют 20 мг диацетата палладия: реакционную смесь фильтруют через слой силикагеля, растворитель упаривают. По данным ГЖХ образуется смесь транс- и цис-изомеров в соотношении 10:1. Перегонкой получен образец с выходом 75%.

#### Литература

1. Лукин К. А., Зефирова Н. С. // Ж. орг. химии. 1988. Т. 24. № 8. С. 1648–1652.
2. Зефирова Н. С., Казимирчик И. В., Лукин К. А. Циклоприсоединение дихлоркарбена к олефинам. М.: Наука, 1985. 152 с.

#### БИЦИКЛО[6.1.0]НОНЕН-4

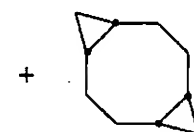
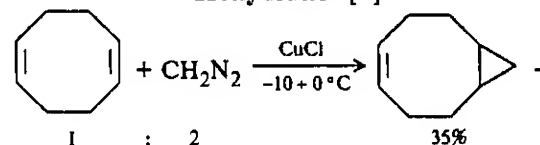


$$M = 122,2096$$

$$n_D^{20} = 1,4945 [1]$$

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м. д.): 5,6 (2H, HC=CH); 2,2 (4H, =C—CH<sub>2</sub>); 0,8 (2H, HC—CH<sub>3</sub>); -0,1 (1H, CH-анти); 2,1-0,9 (5H).

#### Получение [1]



27%  
цис



24%  
транс

Синтез проводят в установке циклопропанирования олефинов газообразным диазометаном (см. Диазометан, CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, [C<sub>3</sub>]). Через раствор 3,3 г (30 ммоль) циклооктадиена-1,5 и 0,08 г CuCl при  $-10 \div 0^\circ\text{C}$  пропускают 60 ммоль CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, получаемого из 10,5 г НММ. Затем реакционную массу фильтруют, из фильтрата удаляют растворитель и перегонкой остатка выделяют фракцию с Т. кип. 50–85 °C/20 мм рт. ст. (перегоняется практически полностью). В результате получают 3,8 г смеси, содержащей (ГЖХ) ~14% исходного циклооктадиена, 35% бицикло[6.1.0]нонена-4, 27% и 24% цис- и транс-трицикло[7.1.0.0<sup>4,6</sup>]деканов соответственно.

Компоненты смеси выделяют в индивидуальном виде с помощью препаративной ГЖХ (180 °C) на хроматографе ЛХП-7И (колонка 200 × 1,2 см, 15% Carbowax 20 М на хроматоне N-AW-DMCS, 0,25–0,36 мм, газ-носитель – азот, 200 мл/мин), получая в итоге 1,1 г (30%) бицикло[6.1.0]нонена-4 и 0,9 г (22%) цис-трицикло[7.1.0.0<sup>4,6</sup>]декана.

#### Литература

1. Нефедов О. М., Долгий И. Е., Томилов Ю. В., Бордаков В. Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 1. С. 119–124.

#### ТРИЦИКЛО[7.1.0.0<sup>4,6</sup>]ДЕКАН



$$M = 136,2364$$

Смесь цис- и транс-изомеров:

$$T. \text{ кип. } 42-43^\circ\text{C}/3,5 \text{ мм рт. ст. [2]}$$

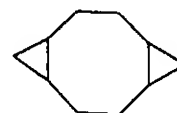
$$T. \text{ пл. } 38-39^\circ\text{C} [2]$$

транс-Изомер:

$$T. \text{ пл. } 40-41^\circ\text{C} [1]$$

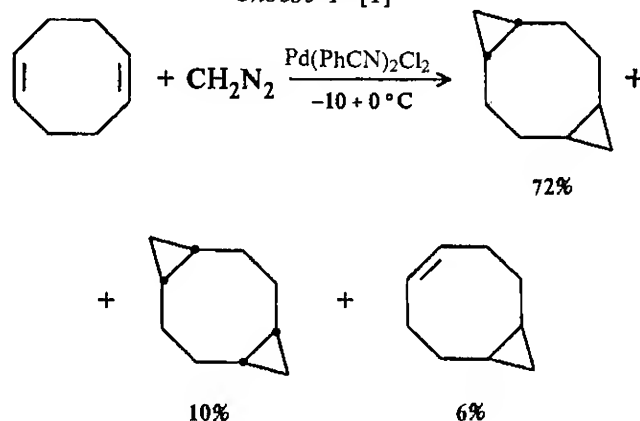
цис-Изомер:

$$n_D^{20} = 1,4898$$



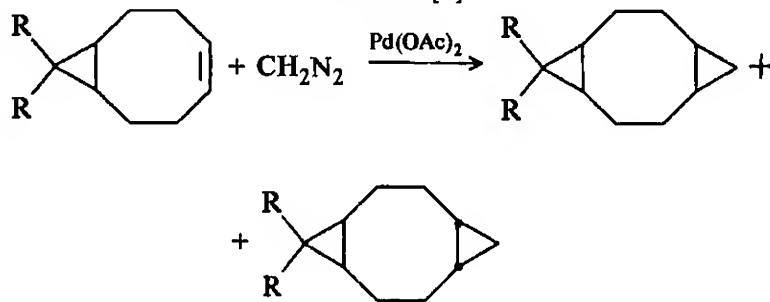
# Получение

Способ 1 [1]



В реактор установки циклопропанирования олефинов газобразным диазометаном (см. Диазометан,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ ,  $[\text{C}_3]$ ) помещают 2,2 г (20 ммоль) циклооктадиена-1,5, 2 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и 0,03 г  $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ , и при  $-10 \div 0^\circ\text{C}$  пропускают диазометан, полученный из 7 г нитрозометилмочевины. При этом выходы бицикло[6.1.0]нонена-4, *транс*- и *цис*-трицикло[7.1.0.0<sup>4.6</sup>]деканов составляют 6,72 и 10% соответственно. Последующей перегонкой выделяют 2,2 г смеси изомерных трицикло[7.1.0.0<sup>4.6</sup>]деканов с Т. кип.  $79\text{--}82^\circ\text{C}/20$  мм рт. ст., из которой препаративной ГЖХ ( $185^\circ\text{C}$ ) на хроматографе ЛХП-7И (колонка  $300 \times 1,2$  см, 5% SE-30 на хроматоне N-AW-DMCS,  $0,25\text{--}0,36$  мм; газ-носитель — азот,  $200$  мл/мин) выделяют *транс*-изомер с Т. пл.  $40\text{--}41^\circ\text{C}$ .

Способ 2 [3]



$\text{R} = \text{H}, \text{Cl}$

К охлаждаемому до  $-5^\circ\text{C}$  раствору  $0,24$  г (2 ммоль) бицикло[6.1.0]нонена-4 и диазометана, полученному из 2 г нитрозометилмочевины, в 20 мл эфира добавляют 20 мг диацетата палладия. После прекращения газовыделения реакционную смесь фильтруют через слой силикагеля, растворитель выпаривают. По данным ГЖХ, с выходом  $>95\%$  образуется смесь *син*- и *анти*-изомеров в соотношении 7:1. После перегонки с выходом 90% получен образец с Т. пл.  $35^\circ\text{C}$ .

Аналогично получают дихлорпроизводное.

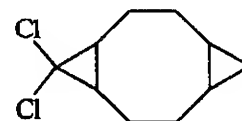
## 5,5-ДИХЛОРТРИЦИКЛО[7.1.0.0<sup>4.6</sup>]ДЕКАН

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Cl}_2$

$M = 205,1266$

Т. кип.  $95^\circ\text{C}/2$  мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,5200$



Исходный дихлорциклопропан получают по методике [4]. По данным ГЖХ с выходом 95% образуется смесь *син*- и *анти*-изомеров в соотношении 5:1. Перегонкой получают образец с выходом 80%.

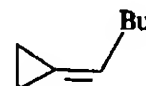
## Литература

1. Томилов Ю. В., Бордаков В. Г., Долгий И. Е., Нефедов О. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 3. С. 582–588.
2. Koch S. D., Kliss R. M., Lopekes D. V., Wineman R. J. // J. Org. Chem. 1961. V. 26. № 9. Р. 3122–3125.
3. Лукин К. А., Зефиоров Н. С. // Ж. орг. химии. 1988. Т. 24. № 8. С. 1648–1652.
4. Зефиоров Н. С., Казимирчик И. В., Лукин К. А. Циклоприсоединение дихлоркарбена к олефинам. М.: Наука, 1985. 152 с.

## ПЕНТИЛИДЕНЦИКЛОПРОПАН

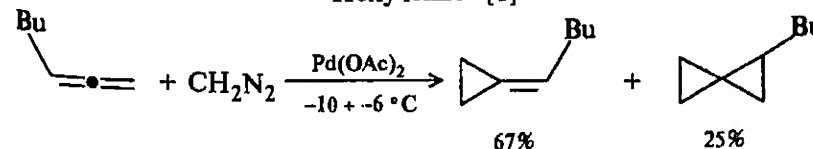
$\text{C}_8\text{H}_{14}$

$M = 110,1986$



Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.):  $0,8\text{--}2,3$  м (13H);  $5,7$  м (1H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ).

## Получение [1]



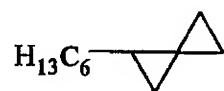
К раствору гептадиена-1,2 [2] и диазометана, полученного из 2,5 г нитрозометилмочевины (см. Диазометан,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ ,  $[\text{C}_3]$ ), в 25 мл эфира при перемешивании, поддерживая температуру

0 °С, прибавляют 10 мг диацетата палладия. После прекращения выделения азота реакционную смесь фильтруют, эфир отгоняют. Реакционная смесь содержит 8% исходного аллена, 67% пентилиденциклопропана и 25% бутилспиропентана. Аналитический образец пентилиденциклопропана получают методом препаративной ГЖХ (ПАВХ-08), колонка 5000 × 5 мм, жидкая фаза – SE-30, газ-носитель – гелий).

#### Литература

1. Зефиров Н. С., Лукин К. А., Тимофеева А. Ю. // Ж. орг. химии. 1987. Т. 23. № 12. С. 2545–2548.
2. Вебер В., Гокель Г. Межфазный катализ в органическом синтезе. М.: Мир, 1980. 327 с.

#### *n*-ГЕКСИЛСПИРОПЕНТАН

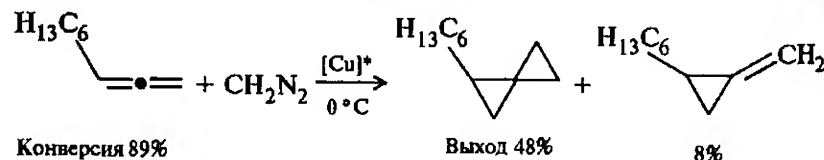


$C_{11}H_{20}$

$M = 152,279$

Т. кип. 38–42 °С/1 мм рт. ст.

#### Получение [1]



[Cu]\* – Бис[N-(*R*)-α-феиэтилсалицилальдиминато]медь [(*R*)-II или энантиомер (*S*)-II] [2].

В реактор помещают 7,44 г (60 ммоль) *n*-гексилаллена [3], 40 мл бензола и 350 мл (0,69 ммоль) катализатора (*S*)-II. Поддерживая температуру полученной смеси 0 °С, барботируют через нее газовую смесь азота с диазометаном, полученным из 27 г (260 ммоль) НММ (см. Диазометан,  $CH_2N_2$ , [C3]). После завершения подачи диазометана через систему еще в течение 1 ч барботируют азот. Полученную реакционную массу перегоняют при пониженном давлении. Получают целевой *n*-гексилспиропентан и 2-*n*-гексилметиленициклопропан (выход 8%) (Т. бани 35–40 °С/1 мм рт. ст.). Аналитически чистый образец *n*-гексилспиропентана в оптически активной форме выделяют методом препаративной ГЖХ (135 °С, Apiezon 30%, 2 м).

Катализатор	$\alpha_D^{20}$ , град	$c$ , г/100 мл	$[\alpha]_D^{20}$ , град
( <i>S</i> )-II	+0,041	21,1	+0,39

\*Измерение оптического вращения  $[\alpha]$  проводили в хлороформе при 20 °С в кювете с  $l = 5$  см.

#### Литература

1. Noyori R., Takaya H., Nakanishi Y., Nozaki H. // Can. J. Chem. 1969. V. 47. № 7. P. 1242–1245.
2. Nozaki H., Takaya H., Moriuti S., Noyori R. // Tetrahedron. 1968. V. 24. № 9. P. 3655–3669.
3. Skattebøl L., Solomon S. // Acta Chem. Scand. 1963. V. 17. P. 1683–1687.

#### БЕНЗИЛИДЕНЦИКЛОПРОПАН

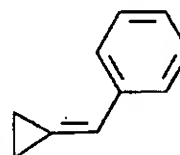
$C_{10}H_{10}$

$M = 130,189$

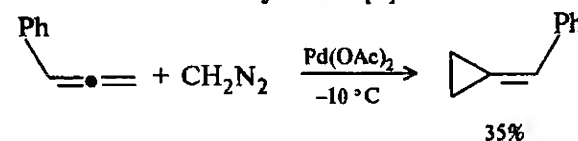
Т. кип. 60–62 °С/5 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,5540$

(Чистота образца 80%)



#### Получение [1]



К раствору 1,2 г (10 ммоль) фенилаллена [2] и 40 мг диацетата палладия (или 70 мг дибензонитрилдихлорида палладия) в 25 мл эфира при –6 ÷ –10 °С прибавляют в течение 45 мин 100 мл эфирного раствора диазометана, полученного из 10 г нитрозометилмочевины (см. Диазометан,  $CH_2N_2$ , [C3]). Повторно добавляют еще 35 мг диацетата палладия и в тех же условиях 100 мл эфирного раствора диазометана. Реакционную смесь перемешивают еще 20 мин и дают нагреться до комнатной температуры.

По данным ГЖХ реакционная смесь содержит наряду с исходным алленом (17%) основной продукт реакции (49%) и несколько более высококипящих веществ, которые, как было установлено позднее [3], являются продуктами реакции олигометилирования. На основании масс-спектров и спектров ЯМР  $^1H$  высокого разрешения им было приписано строение 2-метил-1-фенилпентадиена-1,4, *цис*-1-фенилгексадиена-1,5, 1-фенил-2-этилбутадиена-1,3, 2-бензилгексадиена-1,5, 2-метил-1-фенилгексадиена-1,5, 1-фенил-2-этилпентадиена-1,4 и бензилиденциклопропана. Полученную реакционную массу фильтруют, эфир отгоняют, бензилиденциклопропан выделяют перегонкой (ГЖХ).

#### Литература

1. Зефиров Н. С., Лукин К. А., Тимофеева А. Ю. // Ж. орг. химии. 1987. Т. 23. № 12. С. 2545–2548.
2. Skattebøl L., Solomon S. // Acta Chem. Scand. (B). 1963. V. 17. P. 1683–1687.
3. Лукин К. А., Зефиров Н. С. // Ж. орг. химии. 1989. Т. 25. № 1. С. 92–96.

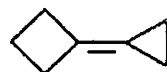




## Литература

1. Noyori R., Takaya H., Nakanisi Y., Nozaki H. // Can. J. Chem. 1969. V. 47. № 7. P. 1242-1245.
2. Nozaki H., Takaya H., Moriuti S., Noyori R. // Tetrahedron. 1968. V. 24. № 9. P. 3655-3669.
3. Skattebøl L., Solomon S. // Acta Chem. Scand. (B). 1963. V. 17. P. 1683-1687.

## ЦИКЛОПРОПИЛИДЕНЦИКЛОБУТАН



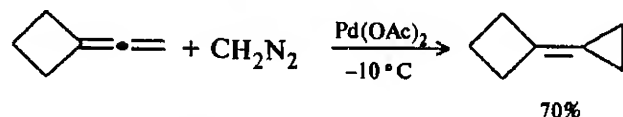
$C_7H_{10}$

$M = 94,156$

Т. кип. 46-48 °C/70 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,4760$

## Получение [1]



К раствору 0,8 (10 ммоль) винилиденциклобутана [2] и 40 мг диацетата палладия (или 70 мг дибензонитрилдихлорида палладия) в 25 мл эфира при температуре  $-6 \div -10$  °C прибавляют в течение 45 мин 100 мл эфирного раствора диазометана, полученного из 10 г нитрозометилмочевины (см. Диазометан,  $CH_2N_2$ , [C3]). Затем добавляют еще 35 мг диацетата палладия и в тех же условиях еще 100 мл эфирного раствора диазометана. Реакционную смесь перемешивают еще 20 мин и дают нагреться до комнатной температуры. После чего отфильтровывают осадок, отгоняют эфир и перегоняют остаток. Выход циклопропилиденциклобутана составляет по данным ГЖХ 92%.

## Литература

1. Зефирова Н. С., Лукин К. А., Тимофеева А. Ю. // Ж. орг. химии. 1987. Т. 23. № 12. С. 2545-2548.
2. Вебер В., Гокель Г. Межфазный катализ в органическом синтезе. М.: Мир, 1980. 327 с; Skattebøl L., Solomon S. // Acta Chem. Scand. (B). 1963. V. 17. P. 1683-1687.

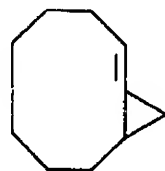
## БИЦИКЛО[7.1.0]ДЕЦЕН-1

$C_{18}H_{16}$

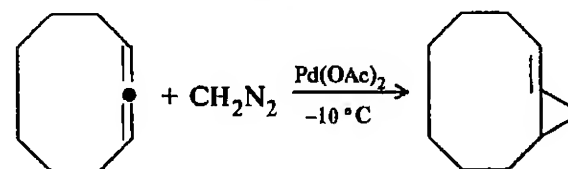
$M = 136,2364$

Т. кип. 79-81 °C/16 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,4970$



## Получение [1]



К раствору 1,2 г (10 ммоль) циклононадиена-1,2 и 40 мг диацетата палладия (или 70 мг дибензонитрилдихлорида палладия) в 25 мл эфира прибавляют при температуре  $-6 \div -10$  °C в течение 45 мин 100 мл эфирного раствора диазометана, полученного из 10 г нитрозометилмочевины (см. Диазометан,  $CH_2N_2$ , [C3]), затем добавляют еще 35 мг диацетата палладия и в тех же условиях еще 100 мл эфирного раствора диазометана. Реакционную смесь перемешивают еще 20 мин и дают нагреться до комнатной температуры. После чего отфильтровывают осадок, отгоняют эфир и перегоняют остаток. Выход бицикло[7.1.0]децена-1 составляет 70% (по данным ГЖХ 85%).

## Литература

1. Зефирова Н. С., Лукин К. А., Тимофеева А. Ю. // Ж. орг. химии. 1987. Т. 23. № 12. С. 2545-2548.
2. Вебер В., Гокель Г. Межфазный катализ в органическом синтезе. М.: Мир, 1980. 327 с; Skattebøl L., Solomon S. // Acta Chem. Scand. (B). 1963. V. 17. P. 1683-1687.

## ТРИЦИКЛО[3.2.1.0<sup>1,5</sup>]ОКТАН

$C_8H_{12}$

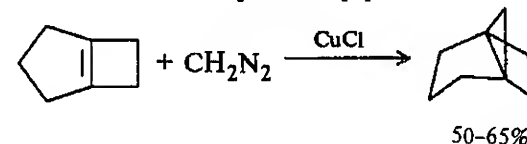
$M = 108,1828$

Т. кип. 45 °C/25 мм рт. ст. [1]



Жидкость. При комнатной температуре быстро полимеризуется.

## Получение [1]



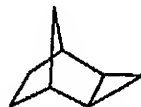
Циклопропанирование бицикло[3.2.0]гептена [2] проводят с использованием газовой смеси диазометана с азотом или аргонном в присутствии хлорида меди(I) аналогично описанному далее синтезу тетрацикло[4.2.1.1<sup>2,5</sup>.0<sup>1,6</sup>]декана (см.  $C_{10}H_{14}$ , [C3]).

Когда весь олефин вступит в реакцию, о чем судят по данным парофазной хроматографии, прекращают подачу диазометана. Полученный продукт выделяют либо фильтрованием через цеолит, либо вакуумной перегонкой. Скорость полимеризации чистого продукта несколько понижается при 0 °С.

#### Литература

1. Gassman P. G., Topp A., Keller J. W. //Tetrahedron Lett. 1969. № 14. P. 1093-1095.
2. Kirmse W., Pook K. H. //Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1966. V. 5. P. 594.

#### экзо-ТРИЦИКЛО[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]ОКТАН



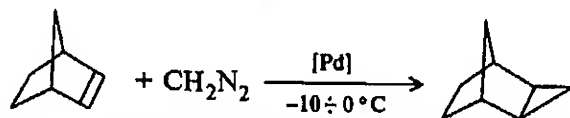
$$M = 108,1828$$

$$T. \text{ кип. } 134-136^\circ\text{C} [16], 136-137^\circ\text{C} [3]$$

$$n_D^{20} = 1,4790 [16], 1,4778 [3]$$

#### Получение [1]

##### Способ 1 [1a]



В реактор установки циклопропанирования газообразным диазометаном (см. Диазометан,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , [C<sub>3</sub>]) помещают 0,95 г (10 ммоль) норборнена, 5 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и 0,01 г  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (или 0,008 г  $\text{Pd}[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ ). Полученную смесь охлаждают до  $-10^\circ\text{C}$  и пропускают через нее диазометан, генерируемый из 2 г нитрозометилмочевины. Трицикло[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]октан выделяют перегонкой с выходом 96%.

#### Другие способы

В качестве катализаторов можно использовать  $\text{CuCl}$  (выход 88%) [16],  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  (выход 72%) [2].

#### Литература

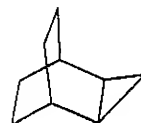
1. Нефедов О. М., Долгий И. Е., Томилов Ю. В., Бордаков В. Г. //Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. а) № 3. С. 582-588; б) № 1. С. 119-124.
2. Джемилев У. М., Докичев В. А., Султанов С. З. и др. //Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 8. С. 1861-1869.
3. Simmons H. E., Smith R. D. //J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. № 16. P. 4256-4264.

#### ТРИЦИКЛО[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]НОНАН

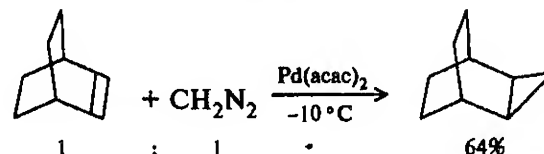


$$M = 122,2096$$

$$T. \text{ пл. } 94-95^\circ\text{C}$$



#### Получение [1]



К охлажденному до  $-10^\circ\text{C}$  раствору 1,1 г (0,01 моль) бицикло[2.2.2]октена-2 и 0,03 г (0,1 ммоль)  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  в 20 мл эфира добавляют по каплям при интенсивном перемешивании 20 мл эфирного раствора диазометана, генерируемого из 1,47 г нитрозометилмочевины (см. Диазометан,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , [C<sub>3</sub>]). Полученную реакционную массу перемешивают еще 1 ч при  $-10^\circ\text{C}$ , а затем перекристаллизовывают. Продукт можно получить с количественным выходом при увеличении расхода диазометана. В этом случае раствор диазометана добавляют до тех пор, пока происходит потребление исходного олефина (контроль по ГЖХ). Для мольных соотношений олефин:диазометан 1:2 и 1:3 количество НММ увеличивают соответственно в 2 и 3 раза.

#### Литература

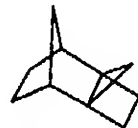
1. Джемилев У. М., Докичев В. А., Султанов С. З. и др. //Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 8. С. 1861-1869.

#### ТЕТРАЦИКЛО[4.2.1.1<sup>2,5</sup>.0<sup>1,6</sup>]ДЕКАН

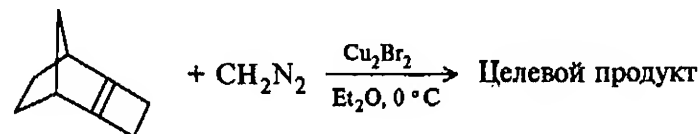


$$M = 134,2206$$

$$T. \text{ кип. } 74-75^\circ\text{C}/13 \text{ мм рт. ст.} [1]$$



#### Получение [1]



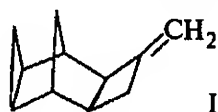
В круглодонную колбу вместимостью 250 мл, снабженную магнитной мешалкой и охлаждаемую с помощью бани со льдом, помещают 45 мл 50%-го раствора КОН и 100 мл эфира. Затем при перемешивании порциями по 1 г вносят нитрозометилмочевину. Образующийся диазометан растворяется в эфире. Через эфирный слой непрерывно барботируют аргон. Увлекаемый потоком инертного газа диазометан проходит через осушительную трубку с твердым КОН и подается в реакционную колбу вместимостью 50 мл, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником. В охлажденную льдом колбу диазометан барботируют в течение 2,5 ч через деаэрированный эфирный раствор  $\Delta^{2,5}$ -трицикло[4.2.1<sup>2,5</sup>]нонена [2] и  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$ . Избыток диазометана составляет 175%.

Периодически необходимо добавлять эфир в генератор диазометана и реакционную колбу, так как часть его уносится с потоком аргона. Ход реакции (эфирный раствор) контролируют с помощью ГЖХ. Диазометан подают до тех пор, пока не прекратится потребление олефина. Выход целевого продукта составляет 87%.

#### Литература

1. Aue D. H., Reynolds R. N. // J. Org. Chem. 1974. V. 39. № 15. P. 2315-2316.
2. Aue D. H., Reynolds R. N. // J. Am. Chem. Soc. 1973. V. 95. № 6. P. 2027.

#### 3-МЕТИЛЕН-ЭКЗО, ЭКЗО-ТЕТРАЦИКЛО[4.3.1.0<sup>2,5</sup>.0<sup>7,9</sup>]ДЕКАН (I) ЭКЗО, ЭКЗО-ТЕТРАЦИКЛО[4.3.1.0<sup>2,5</sup>.0<sup>7,9</sup>]ДЕКАН-4-СПИРО-1'- ЦИКЛОПРОПАН (II)



I



$$M = 146,2316$$

$$T. \text{ кип. } 53^\circ\text{C}/5 \text{ мм рт. ст. [1]}$$



II

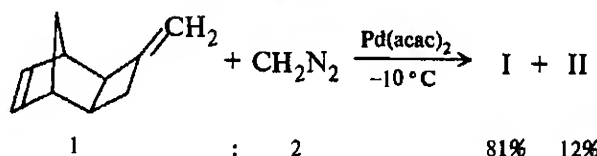


$$M = 160,2584$$

$$T. \text{ кип. } 65-66^\circ\text{C}/3 \text{ мм рт. ст. [1]}$$

$$n_D^{20} = 1,5148$$

#### Получение [1]



1

: 2

81% 12%

К охлажденному до  $-10^\circ\text{C}$  раствору 0,01 моль неперелетного соединения и 0,03 г (0,1 ммоль)  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  в 20 мл смешанного растворителя (эфир: $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 4:1$ ) при интенсивном перемешивании добавляют по каплям 40 мл эфирного раствора диазометана из 3 г НММ (см. Диазометан,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , [C<sub>3</sub>]). Полученную реакционную массу перемешивают еще 1 ч при  $-10^\circ\text{C}$ . Затем растворитель упаривают, а остаток фракционируют в вакууме.

#### Литература

1. Джемилев У. М., Докичев В. А., Султанов С. З. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 8. С. 1861-1869.

#### ЭКЗО-ТЕТРАЦИКЛО[4.2.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>3,5</sup>]ОКТАН

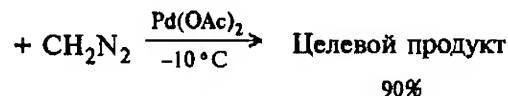
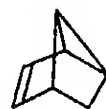


$$M = 106,167$$

$$n_D^{20} = 1,4920$$

$$d_4^{20} = 0,94$$

#### Получение [1]



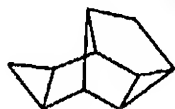
90%

К охлажденному до  $-10$ – $-5^\circ\text{C}$  раствору 0,9 г (0,01 моль) трицикло[3.2.0.0<sup>2,7</sup>]гептена-3, полученному по известной методике [2], и 0,04 г диацетата палладия в 20 мл эфира при перемешивании добавляют 70 мл эфирного раствора диазометана из 7 г нитрозометилмочевины (см. Диазометан,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , [C<sub>3</sub>]). Реакционную смесь перемешивают в течение 1 ч при  $-10^\circ\text{C}$  и еще 1 ч при  $20^\circ\text{C}$ , затем фильтруют. Получают смесь тетрацикло[4.2.0.0<sup>1,8</sup>.0<sup>3,5</sup>]октана и тетрацикло[3.3.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>6,8</sup>]нонена в соотношении 87 : 13. Остаток после упаривания растворителя перегоняют, собирая фракцию, кипящую при  $70$ – $71^\circ\text{C}/100 \text{ мм рт. ст.}$  Дополнительную очистку тетрацикло[4.2.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>3,5</sup>]октана проводят методом препаративной ГЖХ.

#### Литература

1. Казимирчик И. В., Лукин К. А., Зефирова Н. С. // Ж. орг. химии. 1986. Т. 22. № 7. С. 1554-1555.
2. а) Story P. R. // J. Am. Chem. Soc. 1961. V. 83. P. 3347-3349.  
б) Brown H. C., Bell H. M. // Ibid. 1963. V. 85. № 15. P. 2324.

экзо-ПЕНТАЦИКЛО[4.4.0.0<sup>3,5</sup>.0<sup>4,10</sup>.0<sup>7,9</sup>]ДЕКАН

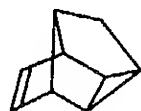


$C_{10}H_{12}$

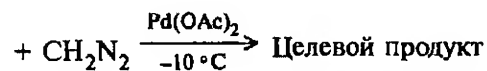
$M = 132,2048$

Т. кип. 170–172 °С [2]

Получение [1]



1 : 1



54% (ГЖХ)

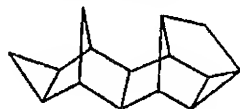
К охлажденному до  $-10^\circ C$  раствору 1,2 г (0,01 моль) тетрацикло[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]нонена-8 и 0,03 г (0,1 ммоль)  $Pd(OAc)_2$  в 20 мл смешанного растворителя (эфир : метилхлорид = 4 : 1) при интенсивном перемешивании прикапывают 20 мл эфирного раствора диазометана, генерируемого из 1,47 г нитрозометилмочевины (см. Диазометан,  $CH_2N_2$ , [C<sub>3</sub>]).

Полученную реакционную массу перемешивают еще 1 ч при  $-10^\circ C$ , затем растворитель упаривают, а остаток перегоняют. Продукт может быть получен с количественным выходом путем увеличения расхода диазометана. В этом случае раствор диазометана добавляют до тех пор, пока происходит потребление исходного олефина (контроль по ГЖХ). Для мольных соотношений олефин : диазометан, равных 1 : 2, 1 : 3 и т. д., количество НММ увеличивают соответственно в 2, 3 и т. д. раз.

Литература

1. Джемилев У.М., Докичев В.А., Султанов С.З. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 8. С. 1861–1869.
2. Wiskott E., Schleyer P. v R. // Angew. Chem. 1967. J. 79. H. 15. S. 680–681.

экзо, экзо, экзо-ГЕПТАЦИКЛО[9.3.1.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>4,6</sup>.0<sup>5,9</sup>.0<sup>12,14</sup>]ПЕНТАДЕКАН



$C_{15}H_{18}$

$M = 198,3072$

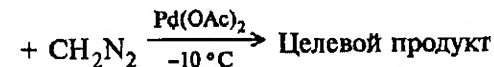
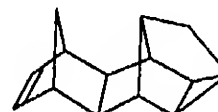
Т. кип. 96,5 °С/1,5 мм рт. ст.

Т пл. 12–13 °С

$n_D^{20} = 1,5525$

Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $\delta$ , м. д.): 2,82 ( $C^{13}$ ); 12,35 ( $C^6$ ); 16,12 ( $C^4$ ,  $C^5$ ); 17,38 ( $C^{12}$ ,  $C^{14}$ ); 22,80 ( $C^{15}$ ); 33,74 ( $C^7$ ); 39,18 ( $C^1$ ,  $C^{11}$ ); 39,57 ( $C^8$ ); 45,30 ( $C^3$ ,  $C^9$ ); 54,05 ( $C^2$ ,  $C^{10}$ ).

Получение [1]



78%

К раствору 3 г (0,016 моль) (2 $\pi$  + 2 $\pi$  + 2 $\pi$ )-димера норборнадиена [2, 3] и 0,028 г диацетата палладия в 60 мл эфира, охлажденному до  $-10^\circ C$ , в течение 15 мин при перемешивании прикапывают 50 мл раствора диазометана из 5 г нитрозометилмочевины (см. Диазометан,  $CH_2N_2$ , [C<sub>3</sub>]). Перемешивание продолжают в течение 80 мин, медленно поднимая температуру до  $24^\circ C$ . Через 16 ч реакционную массу пропускают через тонкий слой  $Al_2O_3$ , эфир упаривают. Остаток перегоняют при пониженном давлении.

Литература

1. Джемилев У.М., Хуснутдинов Р.И., Докичев В.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 5. С. 1083–1087.
2. Acton N., Roth R.J., Katz T.J. e. a. // J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. № 15. P. 5446–5456.
3. Arnold D.R., Trecker D.J., Whipple E.B. // Ibid. 1965. V. 87. № 12. P. 2596–2602.

экзо, экзо, эндо-ГЕПТАЦИКЛО[9.3.1.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>4,6</sup>.0<sup>5,9</sup>.0<sup>12,14</sup>]ПЕНТАДЕКАН

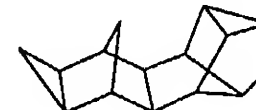
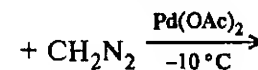
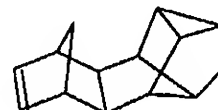
$C_{15}H_{18}$

$M = 198,3072$

Т. пл. 59–59,5 °С [1]

Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $\delta$ , м. д.): 4,53 ( $C^{13}$ ); 13,07 ( $C^4$ ,  $C^5$ ); 17,68 ( $C^{12}$ ,  $C^{14}$ ); 18,16 ( $C^6$ ); 21,52 ( $C^{15}$ ); 27,98 ( $C^7$ ); 36,93 ( $C^1$ ,  $C^{10}$ ); 44,58 ( $C^8$ ); 46,10 ( $C^3$ ,  $C^9$ ); 50,41 ( $C^2$ ,  $C^{10}$ ).

Получение [1]



93%

К раствору 3 г (0,016 моль) (2 $\pi$  + 2 $\pi$  + 2 $\pi$ )-димера норборнадиена [2, 3] и 0,028 г диацетата палладия в 60 мл эфира, охлажденному до  $-10^\circ C$ , в течение 15 мин при перемешивании прикапывают 50 мл раствора диазометана, полученного из 5 г нитрозометилмочевины (см. Диазометан,  $CH_2N_2$ , [C<sub>3</sub>]). Перемешивание продолжают в течение 80 мин, медленно поднимая температуру до  $24^\circ C$ . Через 16 ч реакционную массу пропускают

через тонкий слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , эфир упаривают. Остаток перекристаллизовывают из этанола.

#### Литература

1. Джемилев У.М., Хуснутдинов Р.И., Докичев В.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 5. С. 1083–1087.
2. Acton N., Roth R.J., Katz T.J. e. a. // J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. № 15. P. 5446–5456.
3. Arnold D.R., Trecker D.J., Whipple E.B. // Ibid. 1965. V. 87. № 12. P. 2596–2602.

экзо, эндо, экзо-ГЕПТАЦИКЛО[9.3.1.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>4,6</sup>.0<sup>5,9</sup>.0<sup>12,14</sup>]ПЕНТАДЕКАН

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}$



$M = 198,3072$

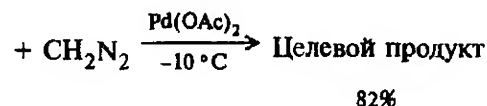
Т. кип. 85–88 °С/1 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,5508$

Т. пл. 19–20 °С (из этанола)

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м. д.): 3,23 ( $\text{C}^{13}$ ); 13,27 ( $\text{C}^{12}$ ,  $\text{C}^{14}$ ); 13,51 ( $\text{C}^6$ ); 18,40 ( $\text{C}^4$ ,  $\text{C}^5$ ); 29,05 ( $\text{C}^{15}$ ); 33,49 ( $\text{C}^7$ ); 39,07 ( $\text{C}^8$ ); 39,29 ( $\text{C}^1$ ,  $\text{C}^{11}$ ); 42,79 ( $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^{10}$ ); 50,29 ( $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^9$ ).

#### Получение [1]



К раствору 3 г (0,016 моль) димера норборнадиена [2, 3] и 0,028 г диацетата палладия в 60 мл эфира, охлажденному до  $-10^\circ\text{C}$ , в течение 15 мин при перемешивании прикапывают 50 мл эфирного раствора диазометана из 5 г нитрозометилмочевины (см. Диазометан,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , [C<sub>3</sub>]). Перемешивание продолжают еще в течение 80 мин, медленно поднимая температуру до  $24^\circ\text{C}$ . Через 16 ч реакционную массу пропускают через тонкий слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , эфир упаривают. Остаток перегоняют при пониженном давлении.

#### Литература

1. Джемилев У.М., Хуснутдинов Р.И., Докичев В.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 5. С. 1083–1087.
2. Acton N., Roth R.J., Katz T.J. e. a. // J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. № 15. P. 5446–5456.
3. Arnold D.R., Trecker D.J., Whipple E.B. // Ibid. 1965. V. 87. № 12. P. 2596–2602.

экзо, эндо, эндо-ГЕПТАЦИКЛО[9.3.1.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>4,6</sup>.0<sup>5,9</sup>.0<sup>12,14</sup>]ПЕНТАДЕКАН

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}$

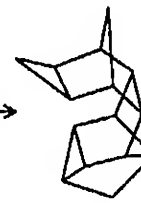
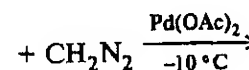
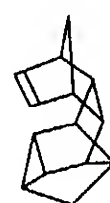
$M = 198,3072$

Т. пл. 39,5–40,5 °С [1]



Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м. д.): 1,71 ( $\text{C}^{13}$ ); 13,59 ( $\text{C}^{12}$ ,  $\text{C}^{14}$ ); 13,91 ( $\text{C}^4$ ,  $\text{C}^5$ ); 15,13 ( $\text{C}^6$ ); 27,39 ( $\text{C}^{15}$ ); 32,90 ( $\text{C}^7$ ); 39,96 ( $\text{C}^1$ ,  $\text{C}^{11}$ ); 45,90 ( $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^9$ ); 49,07 ( $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^{10}$ ); 49,82 ( $\text{C}^8$ ).

#### Получение [1]



60%

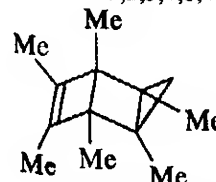
К раствору 3 г (0,016 моль) димера норборнадиена [2, 3] и 0,028 г диацетата палладия в 60 мл эфира, охлажденному до  $-10^\circ\text{C}$ , в течение 15 мин при перемешивании прикапывают 50 мл эфирного раствора диазометана, полученного из 5 г нитрозометилмочевины (см. Диазометан,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , [C<sub>3</sub>]). Перемешивание продолжают в течение 80 мин, в это время температуру медленно поднимают до  $24^\circ\text{C}$ . Через 16 ч реакционную массу пропускают через тонкий слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , эфир упаривают, остаток перекристаллизовывают из этанола.

#### Литература

1. Джемилев У.М., Хуснутдинов Р.И., Докичев В.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 5. С. 1083–1087.
2. Acton N., Roth R.J., Katz T.J. e. a. // J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. № 15. P. 5446–5456.
3. Arnold D.R., Trecker D.J., Whipple E.B. // Ibid. 1965. V. 87. № 12. P. 2596–2602.

1,2,3,4,5,6-ГЕКСАМЕТИЛТРИЦИКЛО[4.1.0.0<sup>2,5</sup>]ГЕПТЕН-3

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}$



$M = 176,301$

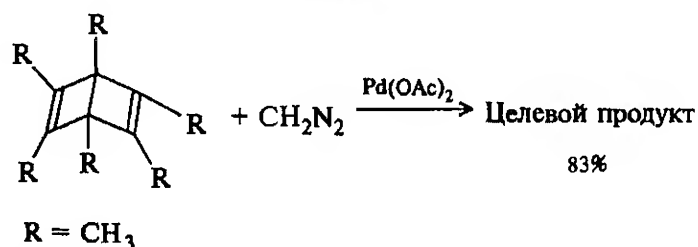
Т. кип.  $187^\circ\text{C}/729$  мм рт. ст. [2]

(по Сиволобову)

Бесцветная жидкость.

## Получение [1]

### Способ 1



Охлажденный раствор диазометана, полученный из 28 г нитрозометилмочевины, в 500 мл эфира (см. Диазометан,  $CH_2N_2$ , [C3]) добавляют при перемешивании в течение 15 мин к смеси 8,3 г (51 ммоль) 1,2,3,4,5,6-гексаметилбицикло[2.2.0]гексадиена-1,5 и 150 мг ацетата палладия в 250 мл эфира. Перемешивание продолжают в течение 90 мин, постепенно поднимая температуру реакционной массы до 24 °С, затем еще 90 мин перемешивают при комнатной температуре. После чего смесь фильтруют, из фильтрата удаляют растворитель. Образующийся масляный остаток, содержащий некоторое количество кристаллов, вновь подвергают при перемешивании обработке раствором диазометана в эфире (из 5,5 г НММ) в присутствии ацетата палладия при -10 °С. Полученную массу оставляют на ночь при комнатной температуре. Затем фильтруют, фильтрат упаривают. В результате этих операций выделяют 8,9 г желтого масла, из которого путем отстаивания удаляют темный осадок (250 г). Очищенное желтое масло растворяют в пентане, раствор охлаждают до -20 °С, отделяя таким образом бесцветный побочный продукт с Т. пл. 114–118 °С. Фильтрат упаривают, маслянистый остаток очищают на колонке с оксидом алюминия (Woelm, нейтр. активн. 11,70 г), используя в качестве элюента пентан. Выход 1,2,3,4,5,6-гексаметилтрицикло[4.1.0.0<sup>2,5</sup>]гептена-3 составляет 8,1 г. Продукт содержит (ГЖХ) (SE-30, 50–200 °С, гелий), 3,7% исходного соединения и 4–5% других включений.

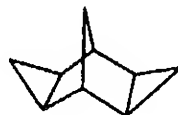
### Способ 2 [2]

В случае использования в качестве катализатора соли меди, региоселективность процесса резко снижается. Наряду с 1,2,3,4,5,6-гексаметилтрицикло[4.1.0.0<sup>2,5</sup>]гептеном-3 (выход 57%) образуются бесцветные кристаллы 1,2,3,4,5,6,7-гептаметилтетрацикло[5.1.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,5</sup>]октана ([C3],  $C_{14}H_{22}$ , 22%, Т. пл. 150–153 °С).

## Литература

1. Kottwitz J., Vorbrüggen H. // *Synthesis*. 1975. № 10. P. 636–637.
2. Müller E., Kessler H. // *Tetrahedron Lett.* 1986. № 26. P. 3037–3040.

### экзо,экзо-ТЕТРАЦИКЛО[3.3.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>6,8</sup>]НОНАН



$M = 120,1938$

Т. кип. 61–62 °С/20 мм рт. ст. [1]

168–168,5 °С [2]

45–46 °С/9 мм рт. ст. [3]

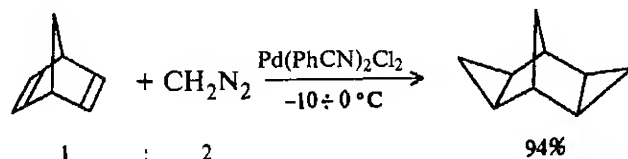
Т. пл. -51 °С [3]

$n_D^{20} = 1,5048$  [3]

$d_4^{20} = 0,991$  [3]

## Получение [1]

### Способ 1



Синтез проводят в установке, предназначенной для циклопропанирования олефинов газообразным диазометаном (см. Диазометан,  $CH_2N_2$ , [C3]). В реактор помещают 1,85 г (20 ммоль) норборнадиена, 0,03 г  $Pd(PhCN)_2Cl_2$  (или 0,015 г  $PdCl_2$ ) и 5 мл  $CH_2Cl_2$ . Через полученную смесь при -10÷0 °С барботируют диазометан, генерируемый из 7 г нитрозометилмочевины. После окончания реакции приливают гексан, затем фильтруют через силикагель и перегоняют при пониженном давлении. В результате получают 2,25 г тетрацикло[3.3.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>6,8</sup>]нонана.

### Другие способы

Методика проведения данного синтеза была усовершенствована авторами работы [4]. В качестве циклопропанирующего реагента используют диазометан, образующийся *in situ* из N-нитрозо-N-метилмочевины и КОН (см. экзо-Трицикло[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]октан,  $C_8H_{12}$ , [C3]), соотношение норборнадиен : НММ = 1 : 2,9; выход тетрацикло[3.3.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>6,8</sup>]нонана 92%.

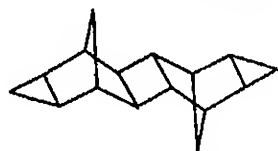
В случае использования раствора диазометана в эфире и  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  в качестве катализатора, выход продукта снижается до 63% [2].

С целью снижения расхода катализатора авторы работы [3] предлагают использовать 10%  $\text{Pd}/\text{C}$ . В этом случае синтез проводят аналогично описанному ранее для экзо-трицикло[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]октана. Соотношение  $\text{Pd}$  : диен :  $\text{CH}_2\text{N}_2$  = 1 : 400 : 400, температура 0 °С, выход трицикло[3.3.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>6,8</sup>]нонана 71%.

#### Литература

1. Томилов Ю.В., Бордаков В.Г., Долгий Н.Е., Нефедов О.М.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 3. С. 582–588.
2. Koch S.D., Kliss R.M., Lopekes D.V., Wineman R.J.//J. Org. Chem. 1961. V. 26. № 9. P. 3122–3125.
3. Джемилев У.М., Толстиков Г.А., Нефедов О.М. и др. А. с. (СССР) 1504965 (1989).
4. Nefedov O.M., Tomilov Yu.V., Kostitsyn A.B. e. a.//Mendeleev Commun. 1992. № 1. P. 13–15.

#### экзо, экзо, транс, экзо, экзо- ГЕПТАЦИКЛО[9.3.1.1<sup>4,8</sup>.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,9</sup>.0<sup>5,7</sup>.0<sup>12,14</sup>]-ГЕКСАДЕКАН



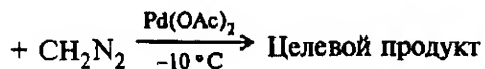
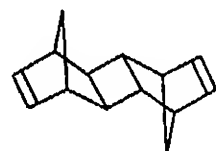
$\text{C}_{16}\text{H}_{20}$

$M = 212,334$

Т. пл. 131 °С

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м. д.): 0,65 ( $\text{C}^6$ ,  $\text{C}^{13}$ ); 13,61 ( $\text{C}^5$ ,  $\text{C}^7$ ,  $\text{C}^{12}$ ,  $\text{C}^{14}$ ); 21,72 ( $\text{C}^{15}$ ,  $\text{C}^{16}$ ); 38,36 ( $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^9$ ,  $\text{C}^{10}$ ); 47,20 ( $\text{C}^1$ ,  $\text{C}^4$ ,  $\text{C}^8$ ,  $\text{C}^{11}$ ).

#### Получение [1]



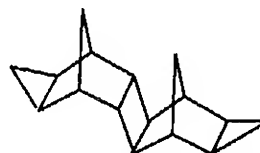
65%

К раствору 3 г (0,016 моль) димера норборнадиена [2, 3] и 0,028 г диацетата палладия в 60 мл эфира, охлажденного до  $-10^\circ\text{C}$ , в течение 15 мин при перемешивании прикапывают 100 мл эфирного раствора диазометана, полученного из 10 г нитрозометилмочевины (см. Диазометан,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , [C<sub>3</sub>]). Перемешивание продолжают в течение 80 мин, в это время температуру медленно поднимают до  $24^\circ\text{C}$ . Через 16 ч реакционную массу пропускают через тонкий слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , эфир упаривают, а остаток перекристаллизовывают из этанола.

#### Литература

1. Джемилев У.М., Хуснутдинов Р.И., Докичев В.А. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 5. С. 1083–1087.
2. Acton N., Roth R.J., Katz T.J. e. a.//J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. № 15. P. 5446–5456.
3. Arnold D.R., Trecker D.J., Whipple E.B.//Ibid. 1965. V. 87. № 12. P. 2596–2602.

#### экзо,эндо,транс,экзо,экзо-ГЕПТАЦИКЛО[9.3.1.1<sup>4,8</sup>.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,9</sup>.0<sup>5,7</sup>.0<sup>12,14</sup>]- ГЕКСАДЕКАН



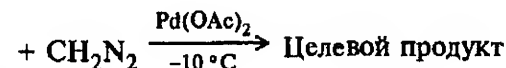
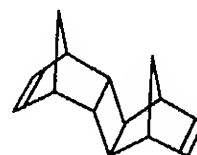
$\text{C}_{16}\text{H}_{20}$

$M = 212,334$

Т. пл.  $81-82,5^\circ\text{C}$

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м. д.): 1,50 ( $\text{C}^6$ ,  $\text{C}^{13}$ ); 11,07 ( $\text{C}^5$ ,  $\text{C}^7$ ); 14,13 ( $\text{C}^{12}$ ,  $\text{C}^{14}$ ); 21,48 ( $\text{C}^{15}$ ); 29,63 ( $\text{C}^{16}$ ); 38,10 ( $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^9$ ); 38,42 ( $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^{10}$ ); 42,35 ( $\text{C}^4$ ,  $\text{C}^8$ ); 44,06 ( $\text{C}^1$ ,  $\text{C}^{11}$ ).

#### Получение [1]



80%

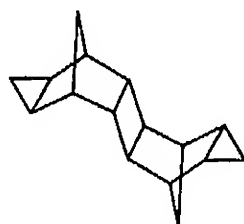
К раствору 3 г (0,016 моль) (2 $\pi$  + 2 $\pi$ )-димера норборнадиена [2, 3] и 0,028 г диацетата палладия в 60 мл эфира, охлажденного до  $-10^\circ\text{C}$  в течение 15 мин при перемешивании прикапывают 100 мл эфирного раствора диазометана, полученного из 10 г нитрозометилмочевины (см. Диазометан,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , [C<sub>3</sub>]). Перемешивание продолжают в течение 80 мин, в это время температуру медленно поднимают до  $24^\circ\text{C}$ . Через 16 ч реакционную массу пропускают через тонкий слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , эфир упаривают, а остаток перекристаллизовывают из этанола.

#### Литература

1. Джемилев У. М., Хуснутдинов Р. И., Докичев В. А. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 5. С. 1083–1087.
2. Acton N., Roth R.J., Katz T.J. e.a.//J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. № 15. P. 5446–5456.
3. Arnold D.R., Trecker D.J., Whipple E.B.//Ibid. 1965. V. 87. № 12. P. 2596–2602.



экзо,эндо,транс,эндо,экзо-ГЕПТАЦИКЛО[9.3.1.1<sup>4,8</sup>.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,9</sup>.0<sup>5,7</sup>.0<sup>12,14</sup>]-ГЕКСАДЕКАН



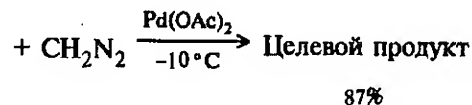
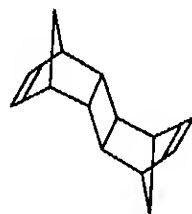
$C_{16}H_{20}$

$M = 212,334$

Т. пл. 166,5–167 °С

Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $\delta$ , м. д.): 1,37 ( $C^6$ ,  $C^{13}$ ); 11,25 ( $C^5$ ,  $C^7$ ,  $C^{12}$ ,  $C^{14}$ ); 30,73 ( $C^{15}$ ,  $C^{16}$ ); 38,38 ( $C^2$ ,  $C^3$ ,  $C^9$ ,  $C^{10}$ ); 39,51 ( $C^1$ ,  $C^4$ ,  $C^8$ ,  $C^{11}$ ).

Получение [1]

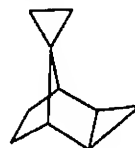


К раствору 3 г (0,016 моль) димера норборнадиена [2, 3] и 0,028 г  $Pd(OAc)_2$  в 60 мл эфира, охлажденному до  $-10^\circ C$ , в течение 15 мин при перемешивании прикапывают 100 мл эфирного раствора диазометана, полученного из 10 г нитрозометилмочевины (см. Диазометан,  $CH_2N_2$ , [C<sub>3</sub>]). Перемешивание продолжают еще в течение 80 мин, в это время температуру медленно поднимают до  $24^\circ C$ . Через 16 ч реакционную массу пропускают через тонкий слой  $Al_2O_3$ , эфир упаривают, а остаток перекристаллизовывают из смеси этанола с бензолом.

Литература

1. Джемилев У. М., Хуснутдинов Р. И., Докичев В. А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 5. С. 1083–1087.
2. Acton N., Roth R.J., Katz T.J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. № 15. P. 5446–5456.
3. Arnold D.R., Trecker D.J., Whipple E.B. // Ibid. 1965. V. 87. № 12. P. 2596–2602.

экзо-ТРИЦИКЛО[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]ОКТАН-8-СПИРО-1'-ЦИКЛОПРОПАН



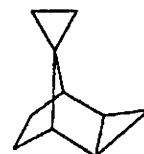
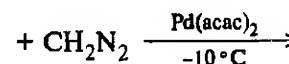
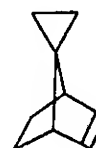
$C_{10}H_{14}$

$M = 134,2206$

Т. кип.  $72^\circ C/45$  мм рт. ст. [2]

$n_D^{20} = 1,4931$  [2]

Получение [1]



1 : 1  
1 : 2-2,5

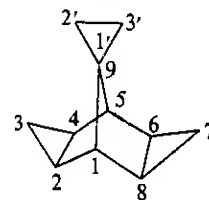
62% (ГЖХ)  
98%

К охлажденному до  $-10^\circ C$  раствору 1,20 г (0,01 моль) бицикло[2.2.1]гепт-2-ен-7-спиро-1'-циклопропана и 0,03 г (0,1 ммоль)  $Pd(acac)_2$  в 20 мл эфира (или 10 мл эфира и 10 мл метиленахлорида) прикапывают при интенсивном перемешивании 20 мл эфирного раствора диазометана из 1,47 г нитрозометилмочевины (см. Диазометан,  $CH_2N_2$ , [C<sub>3</sub>]). [Для мольных отношений олефин: $CH_2N_2 = 1:2$  или  $1:3$  количество НММ увеличивают соответственно в 2 и 3 раза.] Раствор диазометана добавляют до тех пор, пока весь исходный олефин не вступит в реакцию, после чего реакционную массу перемешивают еще 1 ч при  $-10^\circ C$ . Затем растворитель упаривают, остаток перегоняют при пониженном давлении.

Литература

1. Джемилев У. М., Докичев В. А., Султанов С. З. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 8. С. 1861–1869.
2. Казимирчик И.В., Лукин К.А. // Ж. орг. химии. 1985. Т. 21. № 7. С. 1401–1405.

экзо,экзо-ТЕТРАЦИКЛО[3.3.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>6,8</sup>]НОНАН-9-СПИРО-1'-ЦИКЛОПРОПАН



$C_{11}H_{14}$

$M = 146,2316$

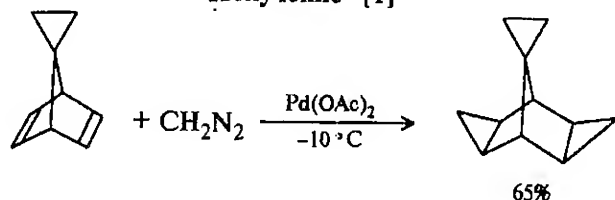
Т. кип.  $85^\circ C/30$  мм рт. ст. [1]

$n_D^{20} = 1,5138$  [1]

$d_4^{20} = 1,00$  [1]

Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $\delta$ , м. д.): 42,1 ( $C^1$ ,  $C^5$ ); 21,2 ( $C^2$ ,  $C^4$ ,  $C^6$ ,  $C^8$ ); 3,7; 8,2 ( $C^3$ ,  $C^7$ ,  $C^2$ ,  $C^3$ ); 29,7 ( $C^9$ ).

### Получение [1]

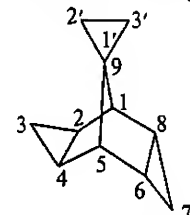


К охлажденному до  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  раствору 1,18 г (0,01 моль) бицикло[2.2.1]гепта-2,5-диен-7-спиро-1'-циклопропана [1] и 0,05 г диацетата палладия в 20 мл эфира прибавляют при перемешивании в течение 1 ч 75 мл эфирного раствора диазометана, генерируемого из 7 г нитрозометилмочевины (см. Диазометан,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , [C<sub>3</sub>]). Затем перемешивают еще 1 ч при  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  и 2 ч при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Полученную реакционную массу фильтруют, упаривают растворитель, остаток перегоняют при пониженном давлении.

### Литература

1. Казимирчик И. В., Лукин К. А., Гаранюк И. М. и др. // Ж. орг. химии. 1985. Т. 21. № 2. С. 313–317.

### экзо,эндо-СПИРО(ЦИКЛОПРОПАН-1',9-ТЕТРАЦИКЛО[3.3.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>6,8</sup>]НОНАН)



$\text{C}_{11}\text{H}_{14}$

$M = 146,2316$

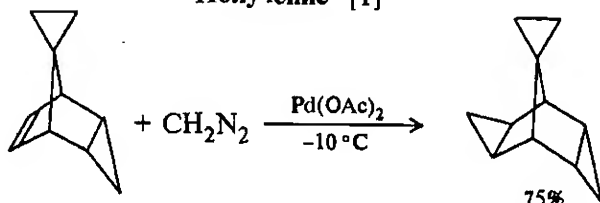
Т. кип.  $93\text{ }^{\circ}\text{C}/25\text{ мм рт. ст.}$

$n_D^{20} = 1,5165$

$d_4^{20} = 1,01$

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (8, м. д.): 41,7 ( $\text{C}^1$ ,  $\text{C}^5$ ); 14,4 ( $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^4$ ); 0,19; 3,48; 10,5; 14,7 ( $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^{2'}$ ,  $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^7$ ); 20,5 ( $\text{C}^6$ ,  $\text{C}^8$ ); 40,5 ( $\text{C}^9$ ).

### Получение [1]



К охлажденному до  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  раствору 1,32 г (0,01 моль) эндо-спиро(циклопропан-1',8-трицикло[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]октена-6\* и 0,05 г

\*Получают по реакции [4 + 2]-циклоприсоединения циклопропена к спиро[2. 4]гептадиену [2].

диацетата палладия в 20 мл эфира прибавляют при перемешивании в течение 1 ч 75 мл эфирного раствора диазометана, генерируемого из 7 г нитрозометилмочевины (см. Диазометан,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , [C<sub>3</sub>]). Затем перемешивают еще 1 ч при  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  и 2 ч при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Полученную реакционную массу фильтруют, упаривают растворитель, остаток перегоняют при пониженном давлении.

### Литература

1. Казимирчик И. В., Лукин К. А., Гаранюк И. М. и др. // Ж. орг. химии. 1985. Т. 21. № 2. С. 313–317.
2. Rochelle R.W., Trost B.M., Krepski L. // J. Org. Chem. 1971. V. 36. P. 1126.

### ДИСПИРО(ЦИКЛОПРОПАН-1',6-ПЕНТАЦИКЛО[6.3.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,5</sup>.0<sup>9,11</sup>]ДОДЕКАН-12,1"-ЦИКЛОПРОПАН)

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}$

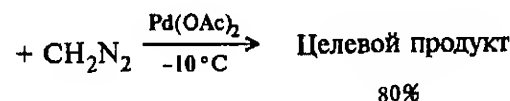
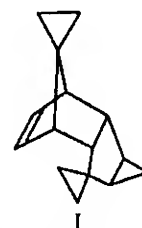
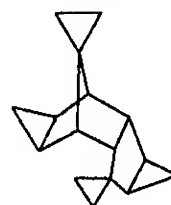
$M = 212,334$

Т. кип.  $84\text{--}85\text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{ мм рт. ст.}$  [1]

$n_D^{20} = 1,5325$  [1]

$d_4^{20} = 1,04$

### Получение [1]



### СИНТЕЗ ДИСПИРО(ЦИКЛОПРОПАН-1',6-ТЕТРАЦИКЛО[6.2.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,5</sup>]-УНДЕЦ-9-ЕН-11,1"-ЦИКЛОПРОПАНА) (I)

К раствору 0,025 моль 4,4-дихлордиспиро{циклопропан-1',6-тетрацикло[6.2.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,5</sup>]-ундец-9-ен-11,1"-циклопропана} в 75 мл эфира и 10 мл трет-бутанола прибавляют 0,15 моль лития со скоростью, обеспечивающей равномерное кипение реакционной смеси, перемешивают еще 2 ч, затем постепенно добавляют воду. Органический слой отделяют, сушат  $\text{MgSO}_4$ , остаток после упаривания растворителя перегоняют. Выход I составляет 60% (Т. кип.  $70\text{--}71\text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{ мм рт. ст.}$ ,  $d_4^{20} = 1,02$ ,  $n_D^{20} = 1,5228$ ).

К охлажденному до  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  раствору 0,01 моль диспиро{циклопропан-1',6-тетрацикло[6.2.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,5</sup>]-ундец-9-ен-11,1"-

циклопропана} и 0,05 г диацетата палладия в 20 мл эфира прибавляют в течение 1 ч при перемешивании 75 мл эфирного раствора диазометана, полученного из 7 г нитрозометилмочевины (см. Диазометан,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ ,  $[\text{C}_3]$ ). Затем перемешивают еще 1 ч при  $-10^\circ\text{C}$  и 2 ч при  $20^\circ\text{C}$ . Образующуюся реакцию массу фильтруют, остаток после удаления растворителя перегоняют.

#### Литература

1. Казимирчик И. В., Лукин К. А., Бебих Г. Ф., Зефилов Н. С. // Ж. орг. химии. 1983. Т. 19. № 2. С. 253–256.

#### ДИСПИРО[2.0.2.1]ГЕПТАН



$\text{C}_7\text{H}_{10}$

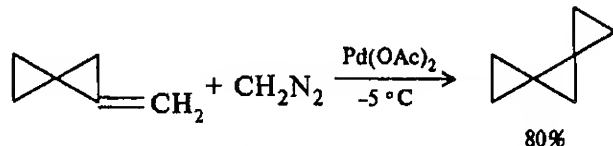
$M = 94,156$

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д., 400 МГц): 0,62–0,81 м,  $\text{AA}^2\text{BB}^2$ -система (4H); 1,16 с (2H).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д., 100 МГц): 5,71 т (4H, 160 Гц), 13,66 т (1C, 160 Гц); 14,91 с (2C).

#### Получение

##### Способ 1 [1]



Исходный метиленспиропентан получают при взаимодействии метиленициклопропана и метилхлоркарбена с последующим элиминированием хлороводорода [1, 2].

К раствору 5 ммоль метиленспиропентана и 70 г диацетата палладия в 10 мл эфира при  $-5^\circ\text{C}$  в течение 20 мин при перемешивании прибавляют 65 мл эфирного раствора диазометана, полученного из 6,5 г нитрозометилмочевины (см. Диазометан,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ ,  $[\text{C}_3]$ ). Затем температуру реакционной массы постепенно поднимают до  $20^\circ\text{C}$ . Полученную смесь перегоняют в вакууме в охлаждаемую ловушку. Чистый диспиро[2.0.2.1]гептан выделяют методом ГЖХ (ПАХВ-08 с катарометром, колонка 6500×5 мм, жидкая фаза SE-30, газ-носитель гелий).

#### Другие способы

Диспиро[2.0.2.1]гептан может быть также получен взаимодействием бициклопропилидена с диазометаном в присутствии  $\text{CuCl}$  (выход 80%) [3] или диацетата палладия (выход 30%) [4].

#### Литература

1. Зефилов Н. С., Лукин К. А., Кожушков С. И. // Ж. орг. химии. 1989. Т. 25. № 2. С. 312–319.
2. Conia J. M. // Tetrahedron Lett. 1970. № 17. P. 1587–1589.
3. Fitjer L., Conia J.-M. // Angew. Chem. 1973. Bd. 85. № 8. S. 349–350.
4. Лукин К. А., Кузнецова Т. С., Кожушков С. И. и др. // Ж. орг. химии. 1988. Т. 24. № 8. С. 1644–1648.

#### ТРИСПИРО[2.0.0.2.1.1]НОНАН

$\text{C}_9\text{H}_{12}$

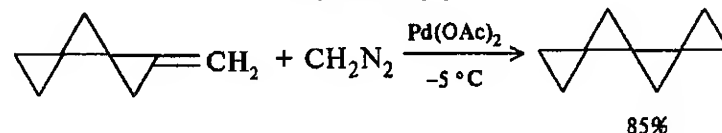
$M = 120,1938$



Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д., 400 МГц): 0,61–0,72 м (6H); 0,79–0,835 м (2H); 0,99 д (2H,  $J = 4,1$  Гц); 1,19 д (2H,  $J = 4,1$  Гц).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д., 100 МГц): 4,1 т (2C,  $J = 161,4$  Гц), 4,79 т (2C,  $J = 161,4$  Гц); 12,5 т (2C,  $J = 160$  Гц); 14,22 с (2C); 18,66 с (1C).

#### Получение [1]



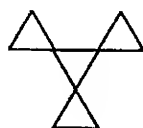
Предварительно получают 1-метилendisпирогептан. Для этого метиленспиропентан обрабатывают метилхлоркарбеном. Образовавшуюся в результате смесь стереоизомеров 1-метил-1-хлордиспирогептана дегидрохлорируют *трет*-бутилатом калия в ДМСО [1].

К охлажденному до  $-5^\circ\text{C}$  раствору 5 ммоль 1-метилendisпирогептана и 70 мг диацетата палладия в 10 мл эфира при перемешивании в течение 20 мин прибавляют 65 мл эфирного раствора диазометана, полученного из 6,5 г нитрозометилмочевины (см. Диазометан,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ ,  $[\text{C}_3]$ ). Затем реакционной смеси дают возможность нагреться до комнатной температуры и перегоняют в вакууме в охлаждаемую ловушку. Чистый триспиро[2.0.0.2.1.1]нонан выделяют методом препаративной ГЖХ (ПАХВ-08 с катарометром, колонка 6500×5 мм, жидкая фаза SE-30, газ-носитель гелий).

#### Литература

1. Зефилов Н. С., Лукин К. А., Кожушков С. И. и др. // Ж. орг. химии. 1989. Т. 25. № 2. С. 312–319.

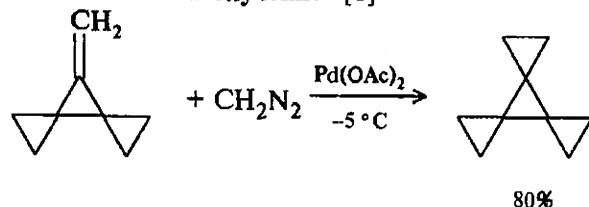
ТРИСПИРО[2.0.2.0.2.0]НОНАН  
[РОТАН]



$C_9H_{12}$

$M = 120,1938$   
Т. пл. 29–31 °C [2]  
30–32 °C [3]  
Т. разл. 350 °C [2]

Получение [1]



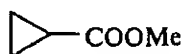
7-Метилendisпирогептан получают при взаимодействии бициклопропилидена [4] и метилхлоркарбена с последующим де-гидрохлорированием [1].

К раствору 5 ммоль 7-метилendisпирогептана и 70 мг диацетата палладия в 10 мл эфира при –5 °C в течение 20 мин при перемешивании прибавляют 65 мл эфирного раствора диазометана, полученного из 6,5 г нитрозометилмочевины (см. Диазометан,  $CH_2N_2$ , [C3]). Затем температуру реакционной массы постепенно поднимают до 20 °C. Полученную смесь перегоняют в вакууме в охлаждаемую ловушку. Чистый триспиро[2.0.2.0.2.0]гептан выделяют методом ГЖХ (ПАХВ-08 с ката-рометром, колонка 6500×5 мм, жидкая фаза SE-30, газ-носитель гелий).

Литература

1. Зефилов Н. С., Лукин К. А., Кожушков С. И. и др. // Ж. орг. химии. 1989. Т. 25. № 2. С. 312–319.
2. Fijer L., Conia J.-M. // Angew. Chem. 1973. Bd. 85. № 8. S. 349–350.
3. Pascard C., Prange Th., Mejere A. e. a. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979. № 9. P. 425–426.
4. Schmidt A. H., Schrimmer U., Conia J. M. // Chem. Ber. 1976. Bd. 109. S. 2588–2595.

КАРБОМЕТОКСИЦИКЛОПРОПАН  
[МЕТИЛЦИКЛОПРОПАНКАРБОКСИЛАТ]



$C_5H_8O_2$

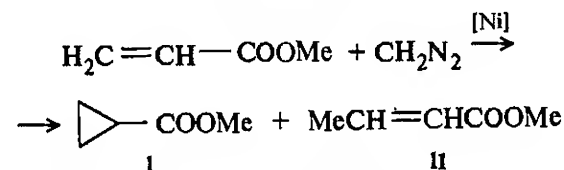
$M = 100,117$   
Т. кип. 119 °C/764 мм рт. ст. [1]

Таблица 11

Параметры реакции циклопропанирования метилакрилата диазометаном

Катализатор	Молярное соотношение кат/алкен	Выход, %	
		I	II
Ni( <i>mpem</i> -BuCN) <sub>2</sub>	0,100	66,5	20,4
Ni(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	0,122	72,0	7,1
	0,200	72,6	9,5
	0,500	77,0	6,7
	1,000	75,4	1,0

Получение [2]



[Ni] – Ni(*mpem*-BuCN)<sub>2</sub> или Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

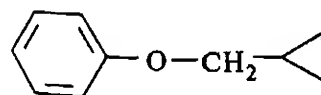
Синтез проводят в атмосфере азота!

К эфирному раствору 1 моль метилакрилата и 0,1 моль катализатора (табл. 11) при комнатной температуре добавляют 5 мл эфирного раствора диазометана (0,25 моль/л). Реакционную массу перемешивают при данной температуре в течение 1,5 ч, затем упаривают при пониженном давлении. Низкокипящие продукты собирают при (–70 °C) – (–78 °C). О наличии и соотношении в данной фракции продуктов циклопропанирования и внедрения по связи С–Н судят по данным ГЖХ.

Литература

1. Dictionary of Organic Compounds. N. Y. – etc.: Chapman and Hall. 1982. V. 2. P. 1418, C-03705.
2. Nakamura A., Yoshida T., Cowie M. e. a. // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. № 7. P. 2108–2117.

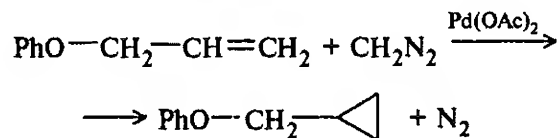
ФЕНОКСИМЕТИЛЦИКЛОПРОПАН



$C_{10}H_{12}O$

$M = 148,2042$   
Т. кип. 92–95 °C/13 мм рт. ст. [1]  
93–95 °C/17 мм рт. ст. [2]  
90–92 °C/13 мм рт. ст. [3]

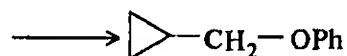
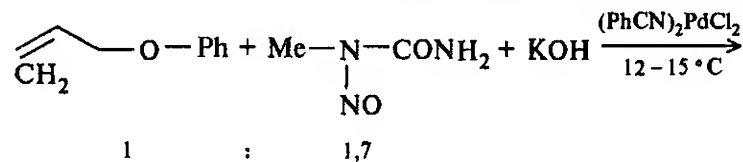
### Получение [1, 2]



97%

В круглодонную колбу помещают 400 мг (2,98 ммоль) аллилфенилового эфира и 20 мл эфирного раствора диазометана, генерируемого из 2 г нитрозометилмочевины (см. Диазометан,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , [C<sub>3</sub>]). Смесь охлаждают с помощью бани со льдом и при перемешивании добавляют 10 мг диацетата палладия. При этом наблюдается бурное выделение газа. Через 10 мин перемешивание прекращают, эфир отгоняют с помощью вакуум-насоса. В результате перегонки остатка при пониженном давлении получают 430 мг (97%) (феноксиметил)циклопропана. Полученный продукт содержит 1% примесей.

Авторы работы [2] усовершенствовали описанную выше методику, в качестве циклопропанирующего агента они использовали диазометан, получаемый из нитрозометилмочевины *in situ*:



91%

В колбу, снабженную мешалкой, воронкой для загрузки порошка и змеевиковым холодильником, помещают 0,2 моль аллилфенилового эфира, 50–100 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и ~80 мл 40%-го водного раствора KOH. Затем при 12–15 °C добавляют первую порцию (2–3 г) N-нитрозо-N-метилмочевины и 0,3 ммоль палладиевого катализатора, растворенного в 5 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . После начала газовыделения к реакционной массе добавляют порциями со скоростью ~1,5 г/мин оставшееся количество НММ (общее количество НММ 0,34 моль).

После окончания реакции органический слой отделяют, водный слой экстрагируют гексаном. Затем гексановый экстракт и основной органический слой объединяют, фильтруют через

$\text{Al}_2\text{O}_3$ , упаривают и выделяют целевой продукт с помощью вакуумной перегонки.

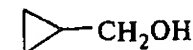
Аналогичным образом из аллилового спирта получают следующее соединение.

### ЦИКЛОПРОПИЛМЕТАНОЛ

$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$

$M = 72,1066$

Т. кип. 122–123 °C [2, 3]



Соотношение НММ и аллилового спирта 1,9:1. Растворитель этанол. Выход целевого продукта 91%.

### Литература

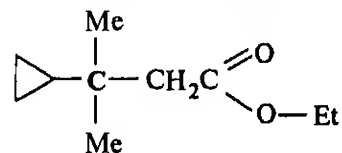
1. Suda M.//Synthesis. 1981. № 9. P. 714.
2. Nefedov O.M., Tomilov Yu.V., Kostitsyn A.B. e.a.//Mendeleev Commun. 1992. № 1. P. 13–15.
3. Tomilov Yu.V., Kostitsyn A.B., Shulishov E.V., Nefedov O.M.//Synthesis. 1990. № 3. P. 246–248.

### 2-МЕТИЛ-2-ЦИКЛОПРОПИЛПРОПАН-1-ЭТИЛКАРБОКСИЛАТ

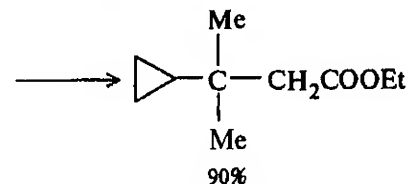
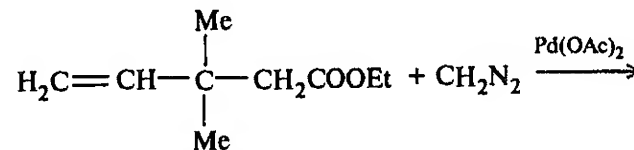
$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$

$M = 170,251$

Т. кип. 72–75 °C/13 мм рт. ст. [1]



### Получение [1]



90%

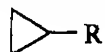
В круглодонную колбу помещают 0,47 г (2,98 ммоль) 2,2-диметилбут-3-ен-1-этилкарбоксилата и 20 мл эфирного раствора диазометана, генерируемого из 2 г нитрозометилмочевины (см.

Диазометан,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ ,  $[\text{C}_3]$ ). Смесь охлаждают с помощью бани со льдом и при перемешивании добавляют 10 мг диацетата палладия. Наблюдается бурное выделение газа. Через 10 мин перемешивание прекращают, эфир отгоняют на вакуум-насосе. Остаток перегоняют в вакууме.

#### Литература

1. Suda M.//Synthesis. 1981. № 9. P. 714.

#### АЛКОКСИМЕТИЛЦИКЛОПРОПАНЫ



#### МЕТОКСИМЕТИЛЦИКЛОПРОПАН (I)



$$M = 86,1334$$

$$T. \text{ кип. } 76-78^\circ\text{C} [1]$$

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.,  $\text{CDCl}_3$ , ТМС): 0,10 м (2H,  $\text{H}_{\text{циклопропил}}$ ); 0,38 м (2H,  $\text{H}_{\text{циклопропил}}$ ); 0,89 м (1H,  $\text{H}_{\text{циклопропил}}$ ); 3,05 д (2H,  $J = 6,0$  Гц,  $\text{CH}_2$ ); 3,17 с (3H,  $\text{CH}_3$ ).

#### АЦЕТОКСИМЕТИЛЦИКЛОПРОПАН (II)



$$M = 114,1438$$

$$T. \text{ кип. } 131-133^\circ\text{C} [1]$$

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.,  $\text{CDCl}_3$ , ТМС): 0,30 м (2H,  $\text{H}_{\text{циклопропил}}$ ); 0,58 м (2H,  $\text{H}_{\text{циклопропил}}$ ); 1,00 м (1H,  $\text{H}_{\text{циклопропил}}$ ); 1,93 с (3H,  $\text{CH}_3$ ); 3,74 д (2H,  $J = 6,2$  Гц,  $\text{CH}_2$ ).

#### ДИЭТОКСИМЕТИЛЦИКЛОПРОПАН (III)

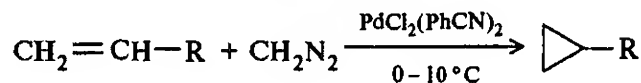


$$M = 144,2132$$

$$T. \text{ кип. } 58-60^\circ\text{C}/40 \text{ мм рт. ст.} [1]$$

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.,  $\text{CDCl}_3$ , ТМС): 0,32 м (2H,  $\text{H}_{\text{циклопропил}}$ ); 0,42 м (2H,  $\text{H}_{\text{циклопропил}}$ ); 0,83 м (1H,  $\text{H}_{\text{циклопропил}}$ ); 1,13 т (6H,  $J = 6,5$  Гц,  $2\text{CH}_2$ ); 4,1 д (1H,  $J = 4,7$  Гц,  $\text{CH}$ ).

#### Получение [1]



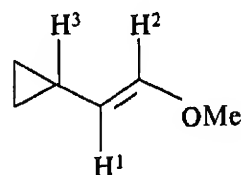
Раствор диазометана в диэтиловом эфире получают методом щелочного гидролиза N-нитрозо-N-метилмочевины (см. Диазометан,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ ,  $[\text{C}_3]$ ).

К раствору, содержащему 30 ммоль исходного соединения и 50 мг (0,13 ммоль) бис(бензонитрил)палладийдихлорида в 5 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , прикапывают 100 мл 0,6 М раствора диазометана в диэтиловом эфире, поддерживая при этом температуру реакционной смеси 0–10 °С. Наблюдается газовыделение. Через 30 мин после окончания добавления диазометана температуру смеси поднимают до комнатной (цвет содержимого колбы становится черным). Катализатор отделяют с помощью фильтрования через силикагель (5–10 меш), затем отгоняют растворитель на Widmer-колонке. Выход очищенного продукта колеблется в зависимости от исходного соединения от 74 до 85%.

#### Литература

1. Tomilov Yu.V., Kostitsyn A.B., Shulishov E.V., Nefedov O.M.//Synthesis. 1990. № 3. P. 246–248.
2. Tomilov Yu.V., Dokichev V.A., Dzhemilev U.M., Nefedov O.M.//Russian Chemical Reviews. 1993. V. 62. № 9. P. 799–838.

#### (2-МЕТОКСИЭТЕН-1-ИЛ)ЦИКЛОПРОПАН (I) (2-ЭТОКСИЭТЕН-1-ИЛ)ЦИКЛОПРОПАН (II) (2-АЦЕТОКСИЭТЕН-1-ИЛ)ЦИКЛОПРОПАН (III)

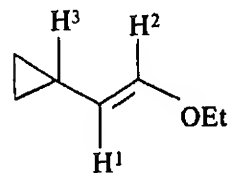


$$M = 98,1444$$

$$T. \text{ кип. } 56-58^\circ\text{C}/133 \text{ мм рт. ст.} [1]$$

$$109,5-112,5^\circ\text{C} [2]$$

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.,  $\text{CDCl}_3$ , 250 МГц, ТМС):  
E-Изомер: 0,25 м (2H,  $\text{H}_{\text{циклопропил}}$ ); 0,60 м (2H,  $\text{H}_{\text{циклопропил}}$ ); 1,24 м (1H,  $\text{H}^3$ ); 3,48 с (3H,  $\text{CH}_3$ ); 4,48 дд (1H,  $J = 7,7$ ; 13,0 Гц,  $\text{H}^1$ ); 6,38 д (1H,  $J = 13,0$  Гц,  $\text{H}^2$ ).  
Z-Изомер: 0,28 м (2H,  $\text{H}_{\text{циклопропил}}$ ); 0,70 м (2H,  $\text{H}_{\text{циклопропил}}$ ); 1,68 м (1H,  $\text{H}^3$ ); 3,61 с (3H,  $\text{CH}_3$ ); 3,87 дд (1H,  $J = 9,9$ ; 6,4 Гц,  $\text{H}^1$ ); 5,91 д (1H,  $J = 6,4$  Гц,  $\text{H}^2$ ).



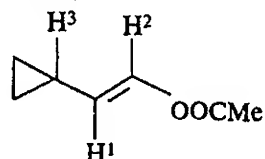
$$M = 112,1712$$

$$T. \text{ кип. } 68-70^\circ\text{C}/133 \text{ мм рт. ст.} [1]$$

$$70-72^\circ\text{C}/146 \text{ мм рт. ст.} [3]$$

$$n_D^{20} = 1,4425 [3]$$

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.,  $\text{CDCl}_3$ , 250 МГц, ТМС): 0,22 м (2H,  $\text{H}_{\text{циклопропил}}$ ); 0,58 м (2H,  $\text{H}_{\text{циклопропил}}$ ); 1,20 м (1H,  $\text{H}^3$ ); 1,21 т (3H,  $J = 7,0$  Гц,  $\text{CH}_3$ ); 3,64 кв (2H,  $J = 7,0$  Гц,  $\text{OCH}_2$ ); 4,46 дд (1H,  $J = 7,4$ ; 12,8 Гц,  $\text{H}^1$ ); 6,28 д (1H,  $J = 12,8$  Гц,  $\text{H}^2$ ).



$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$

$M = 126,1548$

Т. кип. 71–73 °C/53 мм рт. ст. [1]

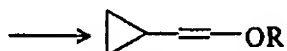
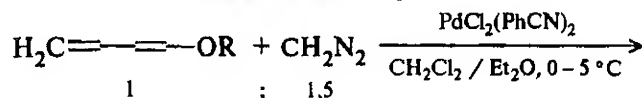
III

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.,  $\text{CDCl}_3$ , 250 МГц, ТМС):

*E*-Изомер: 0,35 м (2H,  $\text{H}_{\text{циклопропил}}$ ); 0,7 м (2H,  $\text{H}_{\text{циклопропил}}$ ); 1,20 м (1H,  $\text{H}^3$ ); 2,02 с (3H,  $\text{CH}_3$ ); 4,92 дд (1H,  $J = 8,2$ ; 13,0 Гц,  $\text{H}^1$ ); 7,03 д (1H,  $J = 13,0$  Гц,  $\text{H}^2$ ).

*Z*-Изомер: 0,35 м (2H,  $\text{H}_{\text{циклопропил}}$ ); 0,7 м (2H,  $\text{H}_{\text{циклопропил}}$ ); 1,7 м (1H,  $\text{H}^3$ ); 2,10 с (3H,  $\text{CH}_3$ ); 4,12 дд (1H,  $J = 10,1$ ; 6,6 Гц,  $\text{H}^1$ ); 6,90 д (1H,  $J = 6,6$  Гц,  $\text{H}^2$ ).

Получение [1]



Выход: I - 83% ( $E/Z = 86:14$ )

II - 86% ( $E/Z = 94:4$ )

III - 85% ( $E/Z = 65:35$ )

Алкокси- и ацетоксиэтенилциклопропаны получают катализированным циклопропанированием 1-оксибутadiенов-1,3 диазометаном в соответствии с методикой, описанной ранее для (алкоксиметил)циклопропанов (см. Диэтоксиметилциклопропан,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ , [C<sub>3</sub>]).

Литература

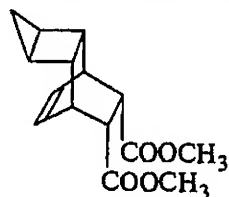
1. Tomilov Yu.V., Kostitsyn A.B., Shulishov E.V., Nefedov O.M.//Synthesis. 1990. № 3. P. 246–248.
2. Reichard C., Ferwanah A.R., Pressler W., Yun K.Y.//Liebigs Ann. Chem. 1984. H. 4. S. 649.
3. Хусид А.Х., Яновская Л.А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 12. С. 2790.

10,11-ДИКАРБОМЕТОКСИТЕТРАЦИКЛО[5.2.2.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,5</sup>]УНДЕЦЕН-8

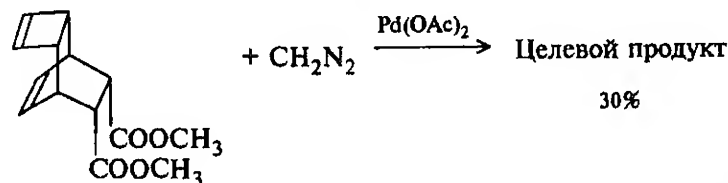
$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4$

$M = 262,3048$

Т. пл. 81 °C [1]



Получение [1]



К раствору 0,1 г диацетата палладия и 7,5 ммоль диметилowego эфира трицикло[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]дека-3,7-диен-9,10-дикарбоновой кислоты в 10 мл эфира прибавляют в течение 2 ч при  $-10^\circ\text{C}$  150 мл эфирного раствора диазометана, полученного из 15 г нитрозометилмочевины (см. Диазометан,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , [C<sub>3</sub>]). Затем реакционную массу перемешивают еще 1 ч при  $-10^\circ\text{C}$  и 2 ч при  $20^\circ\text{C}$ . После выпаривания растворителя целевой продукт выделяют колоночной хроматографией (элюент: этилацетат – гексан, 1:4).

Литература

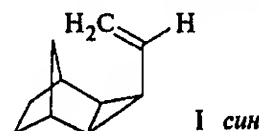
1. Казимирчик И.В., Лукин К.А., Бебих Г.Ф., Зефирова Н.С.//Ж. орг. химии. 1984. Т. 20. № 8. С. 1691–1694.

3-ВИНИЛ-экзо-ТРИЦИКЛО[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]ОКТАН

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$

$M = 134,2206$

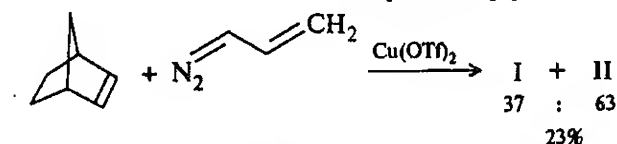
Т. кип. 83–88 °C/20 мм рт. ст.



II анти

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.,  $\text{CDCl}_3$ ):  
*син*-Изомер: 0,5–1,6 (9H); 2,37 с (2H,  $\text{C}^1$ ,  $\text{C}^5$ ); 4,8–5,3 м (2H, винил  $\text{CH}_2$ ); 5,95 дд (1H,  $J = 4$ ; 10; 17 Гц, винил  $\text{CH}$ ).  
*анти*-Изомер: 0,5–1,2 (4H); 1,2–1,7 (5H); 2,28 с (2H,  $\text{C}^1$ ,  $\text{C}^5$ ); 4,78 дд (1H,  $J = 3$ ; 9 Гц, винил  $\text{CH}$ ); 4,9–5,6 м (2H, винил  $\text{CH}_2$ ).

Получение [1]



$\text{Cu}(\text{OTf})_2$  – Трифторметансульфонат (трифлат) меди(II) [2]

### Синтез винилдiazометана (взрывоопасен!) [3]

В одnogорлой круглодонной колбе вместимостью 500 мл, снабженной холодильником West, в токе сухого азота растворяют металлический натрий (0,13 моль) в 50 мл метанола. К полученному раствору метилата натрия добавляют 200 мл пентана (для очистки пентан предварительно перемешивают с концентрированной серной кислотой в течение 24 ч, промывают насыщенным водным раствором  $\text{NaHCO}_3$  и водой, сушат над  $\text{MgSO}_4$  и перегоняют). Для защиты реакционной массы от света колбу оборачивают алюминиевой фольгой и охлаждают с помощью бани со льдом.

Холодильник West заменяют капельной воронкой с противодавлением, через которую в течение 1 ч прикапывают 7,9 г (50 ммоль) аллилнитрозокарбамата [4] в 100 мл пентана. Затем смесь перемешивают еще 1,5 ч, поддерживая температуру 0 °С.

Образующийся в результате синтеза красный раствор дважды промывают 5%-м водным раствором  $\text{NaOH}$  (100 мл) и сушат над безводным  $\text{KOH}$ . Выход винилдiazометана (82–85%) определяют по объему выделившегося азота при реакции определенного количества диазосоединения и избытка *n*-нитрозобензойной кислоты в тетрагидрофуране. Винилдiazометан хранят в защищенном от света месте при 0 °С. Следует отметить, что и при этой температуре раствор винилдiazометана медленно разлагается: через 7 ч выход понижается до 76%, а через 48 ч – до 63%.

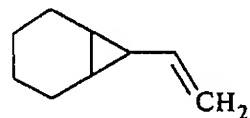
Раствор 0,16 ммоль винилдiazометана в 1,2 л пентана добавляют к суспензии 0,5 г трифлата меди(II) и 0,47 моль норборнена в 200 мл пентана. Скорость прибавления регулируют таким образом, чтобы добавляемый красный раствор диазосоединения сразу же потреблялся. По завершении прибавления винилдiazометана прекращается выделение азота. Реакционная масса представляет собой желтый прозрачный раствор. Раствор декантируют от катализатора. Растворитель отгоняют на роторном испарителе. Маслянистый остаток перегоняют при пониженном давлении на колонке Вигре (елочный дефлегматор, 20 см) с вакуумной рубашкой, выделяя основной продукт в виде смеси *син*- и *анти*-изомеров в соотношении 1:2; Т. кип. смеси 83–88 °С/20 мм рт. ст. Общий выход *син*- и *анти*-3-винил-эксотрицикло[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]октанов составляет 4,9 г. Изомеры разделяют с помощью препаративной ГЖХ [колонка 15 фт×1/4 дюйма, 20% Карбовакс 1540, 60–80 меш, Хромосорб Р, 150 °С, относительное время удерживания 1,00 (*син*) и 1,11 (*анти*)].

### Литература

1. Salomon R.G., Salomon M.F., Kachinski J.L.C.//J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. № 4. P. 1043–1054.

2. Jenkins C.L., Kochi J.K.//Ibid. 1972. V. 94. № 3. P. 843–855.
3. Salomon R.G., Salomon M.F., Heyne T.R.//J. Org. Chem. 1975. V. 40. № 6. P. 756–760.
4. Brewbaker J.Z., Hart H.//J. Am. Chem. Soc. 1969. V. 91. № 3. P. 711.

### 7-ВИНИЛБИЦИКЛО[4.1.0]ГЕПТАН (I)

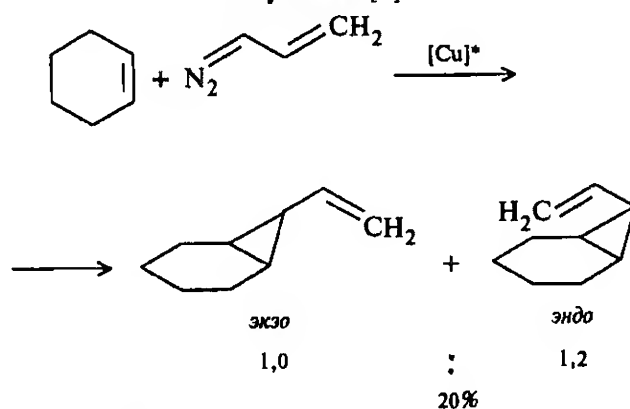


$$M = 122,2096$$

Т. кип. 60–68 °С/22 мм рт. ст.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (8, м. д.):  
*эндо*-Изомер: 0,8–2,2 (11H, протоны кольца); 4,5–5,3 (2H,  $=\text{CH}_2$ ); 5,4–6,0 (1H,  $-\text{CH}=\text{}$ ).  
*экзо*-Изомер: 0,75–1,02 (2H<sub>циклопропил</sub> при C<sup>1</sup>, C<sup>6</sup>); 1,02–2,2 (9H, кольцо); 4,5–5,0 (2H,  $=\text{CH}_2$ ); 5,0–5,6 (1H,  $-\text{CH}=\text{}$ ).

### Получение [1]



\*[Cu] =  $\text{Cu}(\text{hfacac})_2$  или  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  [2].

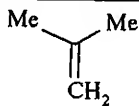
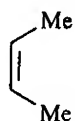
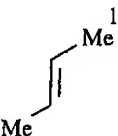
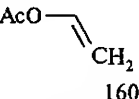
Предварительно получают винилдiazометан (см. 3-Винил-эксотрицикло[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]октан  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ , [C<sub>3</sub>]), используя вместо пентана циклогексен.

Синтез 7-винилбицикло[4.1.0]гептана проводят в круглодонной колбе вместимостью 500 мл, снабженной капельной воронкой с противодавлением, магнитной мешалкой, патрубком для ввода инертного газа (азот) и барботером, заполненным минеральным маслом (барботер необходим для наблюдения за выделением азота в ходе реакции). В колбу помещают 0,7 г  $\text{Cu}(\text{hfacac})_2$  или 0,7 г  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  и 5 мл циклогексена. При интенсивном перемешивании в токе азота в течение 1 ч прикапывают раствор винилдiazометана (50 ммоль) в циклогексене. Общее



Таблица 12

Условия синтеза и выделения винилциклопропанов, полученных из различных олефинов с помощью винилдiazометана

Олефин, мл	Катализатор, г	Выход винилциклопропана, %	Т. кип. винилциклопропана, °С/мм	Марка носителя* (Т, °С)	Транс:цис (время удерживания)
	Cu(hfacac) <sub>2</sub> 0,75 Cu(OTf) <sub>2</sub>	(II) 20	77-81	SE-30 (60)	-
125	0,75	38			
	75 Cu(OTf) <sub>2</sub> 100 Cu(hfacac) <sub>2</sub> 1,0	(III) 22 29	88-95	SE-30 (47)	0,27:1,00 (1,00:1,44)
	100 Cu(hfacac) <sub>2</sub> 1,0	(IV) 16		SE-30 (50)	-
	Cu(hfacac) <sub>2</sub> 0,5	(V) 9	76-85/50	FFAP (115)	1:2 (1,00:1,15)
160					

\*SE-фаза: свободные жирные кислоты (Analabs) 20%, 60/80 меш, Хромосорб Р.  
FFAP - Silicone gum rubber-methyl (Analabs) 15%, 60/80 mesh, Chromosorb P.

количество циклогексена, участвующего в реакции, составляет 300 мл.

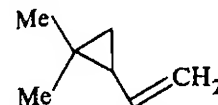
Полученную реакционную массу промывают разбавленным водным раствором гидроксида аммония до обесцвечивания промывных вод, а затем водой и сушат над MgSO<sub>4</sub>. Отгоняют избыток циклогексена, продукт перегоняют при пониженном давлении. Разделение экзо- и эндо-изомеров осуществляют с помощью препаративной ГЖХ [125 °С, Хромосорб Р, 60-80 меш, SE-30 20%, время удерживания 1,00 (экзо) и 1,21 (эндо)].

Аналогичным образом, из олефинов, используя в качестве циклопропанирующего агента раствор винилдiazометана в пентане (условия реакции см. в табл. 12), получают следующие циклопропаны.

## 1,1-ДИМЕТИЛ-2-ВИНИЛЦИКЛОПРОПАН (II)

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>

M = 96,1718

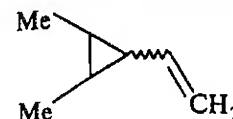


Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м. д.): 0,25-0,75 м (2H, C<sup>3</sup>); 1,03 с (3H, метил); 1,08 с (3H, метил); 1,29 дд (1H, J = 5,5; 8,0 Гц, C<sup>2</sup>); 4,75-5,12 м (2H, винил CH<sub>2</sub>); 5,15-6,0 м (1H, винил CH).

## цис-1,2-ДИМЕТИЛ-цис(транс)-3-ВИНИЛЦИКЛОПРОПАН (III)

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>

M = 96,1718



Образуются два изомера в соотношении 27:100.

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м. д.):

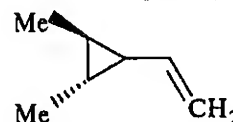
Основной изомер: 0,9-1,7 (3H, циклопропил); 1,01 д (6H, J = 1,4 Гц, CH<sub>3</sub> при C<sup>1</sup>, C<sup>2</sup>); 4,8-5,8 м (3H, винил CH=CH<sub>2</sub>).

Второй изомер: 0,5-1,1 (3H, циклопропил); 1,06 д (6H, J = 3,8 Гц, C<sup>1</sup>, C<sup>2</sup>); 4,5-5,1 м (2H, винил CH<sub>2</sub>); 5,1-5,7 м (1H, винил CH).

## транс-1,2-ДИМЕТИЛ-3-ВИНИЛЦИКЛОПРОПАН (IV)

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>

M = 96,1718

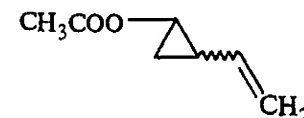


Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м. д.): 0,2-0,7 м (3H, циклопропил); 0,97-1,12 дд (6H, J = 5; 4 Гц, CH<sub>3</sub> при C<sup>1</sup>, C<sup>2</sup>); 4,71-5,15 м (2H, винил CH<sub>2</sub>); 5,18-5,81 м (1H, винил CH).

## 1-АЦЕТОКСИ-2-ВИНИЛЦИКЛОПРОПАН (V)

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>

M = 126,1548



Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м. д.):

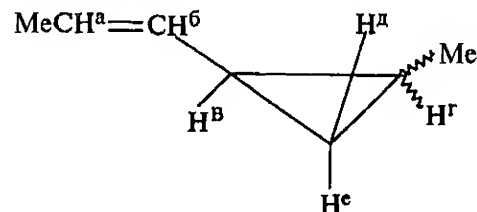
цис-Изомер: 0,64-0,88 дт (1H, J = 6,6; 6,6; 4,1 Гц, C<sup>3</sup> транс к C<sup>1</sup> протону); 0,97-1,22 дт (1H, J = 9,3; 6,5; 6,5 Гц, C<sup>3</sup> цис к C<sup>2</sup> протону); 1,48-1,84 м (1H, C<sup>2</sup>); 1,99 с (3H, ацетат CH<sub>3</sub>); 4,06-4,29 дт (1H, J = 4,1; 6,5; 6,5 Гц, C<sup>1</sup>); 4,88-5,25 м (2H, винил CH<sub>2</sub>); 5,30-5,68 м (1H, винил CH).

транс-Изомер: 0,71-1,10 м (2H, C<sup>3</sup>); 1,40-1,76 м (1H, C<sup>2</sup>); 1,95 с (3H, ацетат CH<sub>3</sub>); 3,83-4,02 м (1H, C<sup>1</sup>); 4,84-5,14 м (2H, винил CH<sub>2</sub>); 5,30-5,78 м (1H, винил CH).

## Литература

1. Salomon R.G., Salomon M.F., Heyne T.R.//J. Org. Chem. 1975. V. 40. № 6. P. 756-760.
2. Jenkins C.L., Kochi J.K.//J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. № 3. P. 843-855.

**цис(транс)-1-[ПРОП-1E(Z)-ЕНИЛ]-2-МЕТИЛЦИКЛОПРОПАН**



$C_7H_{12}$

$M = 96,1718$

**транс-1Z-ПРОПЕНИЛ-2-МЕТИЛЦИКЛОПРОПАН**

Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м. д.): 5,34 ддк ( $H^a$ ,  $J_{ab} = 10,6$ ,  $J_{a,CH_3} = 6,8$ ;  $J_{ab} = 1,1$  Гц); 4,80 ддк ( $H^b$ ,  $J_{ab} = 10,6$ ;  $J_{bv} = 9,4$ ;  $J_{b,CH_3} = 1,8$  Гц); 1,72 дд ( $C=C-CH_3$ ,  $J_{a,CH_3} = 6,8$ ;  $J_{b,CH_3} = 1,8$  Гц); 1,26 м ( $H^a$ ); 1,10 д ( $CH_3$ ,  $J_{r,CH_3} = 6,0$  Гц); 0,70 м ( $H^g$ ,  $J_{gd} = 7,9$ ;  $J_{ge} \approx J_{r,CH_3} = 6,0$ ;  $J_{vg} = 3,6$  Гц); 0,5 м ( $H^{d,e}$ ).

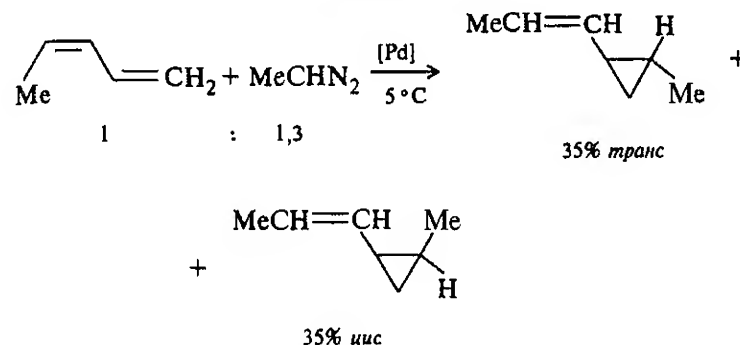
Наряду с этими сигналами в спектре имеются также сигналы протонов транс-1-E-пропенил-2-метилциклопропана ( $Z:E \approx 4:1$ ) 5,45 уш. дк ( $H^a$ ,  $J_{ab} = 15$ ;  $J_{a,CH_3} = 6,6$  Гц); 5,01 ддк ( $H^b$ ,  $J_{ab} = 15$ ,  $J_{bv} = 8,4$ ;  $J_{b,CH_3} = 1,7$  Гц); 1,64 дд ( $C=C-CH_3$ ,  $J_{a,CH_3} = 6,6$ ;  $J_{b,CH_3} = 1,7$  Гц); 1,05 д ( $CH_3$ ,  $J_{r,CH_3} = 6,0$  Гц), сигналы протонов циклопропанового кольца перекрыты сигналами протонов Z-изомера.

**цис-1Z-ПРОПЕНИЛ-2-МЕТИЛЦИКЛОПРОПАН**

Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м. д.): 5,50 ддк ( $H^a$ ,  $J_{ab} = 10,5$ ;  $J_{a,CH_3} = 6,8$ ;  $J_{ab} = 1,2$  Гц); 5,07 ддк ( $H^b$ ,  $J_{ab} = 10,5$ ;  $J_{bv} = 9,2$ ;  $J_{b,CH_3} = 1,8$  Гц); 1,72 дд ( $C=C-CH_3$ ,  $J_{a,CH_3} = 6,8$ ;  $J_{b,CH_3} = 1,8$  Гц); 1,57 м ( $H^a$ ,  $J_{bv} = 9,2$ ;  $J_{vg} \approx J_{ve} \approx 8,5$  Гц;  $J_{ad} \approx 5,4$ ;  $J_{av} = 1,2$  Гц); 1,05 м ( $CH_3$ ,  $H^g$ ); 0,93 м ( $H^e$ ), 0,08 м ( $H^a$ ). Помимо этого в спектре имеются сигналы протонов цис-1-E-пропенил-2-метилциклопропана ( $Z:E \approx 4:1$ ) 5,54 уш. дк ( $H^a$ ,  $J_{ab} = 15$ ,  $J_{a,CH_3} = 6,3$  Гц); 5,20 ддк ( $H^b$ ,  $J_{ab} = 15$ ;  $J_{bv} = 8,3$ ;  $J_{b,CH_3} = 1,7$  Гц); 1,70 дд ( $C=C-CH_3$ ,  $J_{a,CH_3} = 6,3$ ;  $J_{b,CH_3} = 1,7$  Гц); 1,40 уш. дк ( $H^a$ ,  $J_{bv} \approx J_{vg} \approx J_{ve} = 8-8,5$ ;  $J_{ad} = 5,2$  Гц); 0,81 дт ( $H^e$ ,  $J_{ve} \approx J_{ge} \approx 8,2$ ;  $J_{de} \approx 4,6$  Гц), остальные сигналы перекрыты сигналами протонов Z-изомера.

Спектры ЯМР  $^1H$  получены на приборах "BRUKER WM-250" (250 МГц) и "BRUKER AM-300" (300 МГц).

**Получение [1]**



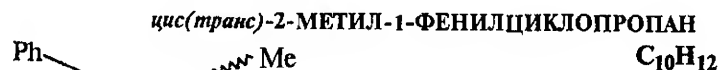
К смеси 1,03 г пентадиена-1,3, содержащего >95% *цис*-изомера, 0,02 г  $Pd(PhCN)_2Cl_2$  и 3 мл  $CH_2Cl_2$  при 5 °С прикапывают 30 мл 0,65 *M* раствора диазоэтана в смеси  $CH_2Cl_2$  с пентаном (3:1) (см. 3-Метил-экзо-трицикло[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]октан,  $C_9H_{14}$ , [C<sub>3</sub>]). В ходе реакции скорость выделения азота уменьшается, поэтому добавляют свежий катализатор (0,15 г×3); через 1 ч к смеси прибавляют 10 мл пентана и фильтруют через небольшой слой силикагеля. Последующей перегонкой в вакууме выделяют 1,1 г фракции с Т. кип. 49–56 °С/200 мм рт. ст., содержащей в основном изомерные 1-пропенил-2-метилциклопропаны, выход которых составляет 65–70% (ГЖХ, два пика приблизительно в равном соотношении).

Кубовый остаток (~0,35 г) представляет собой жидкость интенсивно-красного цвета. *транс*- и *цис*-Изомеры разделяют с помощью препаративной ГЖХ на хроматографе ЛХП-7И (85 °С, колонка 200×1,2 см, 5% SE-30 на Хроматоне N-AW-DMCS 0,25–0,36 мм, газ-носитель азот, 240 мл/мин). Спектры ЯМР  $^1H$  *цис*- и *транс*-изомеров содержат характерный набор сигналов, отвечающих Z-пропенильному фрагменту. Однако наряду с сигналами Z-изомеров, для которых  $J_{cis-CH=CH} = 10-11$  Гц, отвечающих конфигурации исходного диена, в спектрах ЯМР  $^1H$  содержатся также сигналы протонов, убедительно свидетельствующие о присутствии в каждом из компонентов до 20% *E*-изомера с  $J_{транс-CH=CH} = 15$  Гц. По-видимому, образование *E*-изомеров происходит в результате частичной *цис-транс*-изомеризации двойной связи под действием соединений палладия на стадии промежуточного образования металлокомплексов.

В отличие от норборнена и норборнадиена, взаимодействие *цис*-пентадиена-1,3 с диазоэтаном в присутствии  $CuCl$  происходит неселективно с образованием продуктов циклопропанирования по всем двойным связям, в том числе и продуктов двойного циклопропанирования (по данным хромато-масс-спектрометрии).

## Литература

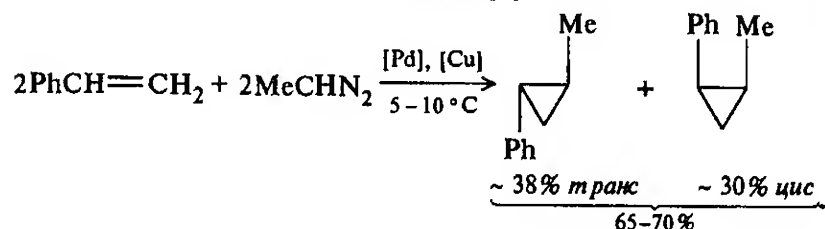
1. Томилов Ю.В., Бордаков В.Г., Луценко А.И. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 6. С. 1338–1343.



**M = 132,2048**

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.д., 270 МГц, CDCl<sub>3</sub>) [2]:  
*цис*-Изомер: 0,57 дд (1H, J = 5,0; 5,8 Гц); 0,79 д (3H, J = 6,1 Гц); 0,97 дт (1H, J = 5,0; 8,5 Гц); 1,13 м (1H); 2,07 дт (1H, J = 5,8; 8,7 Гц); 7,22 м (5H).  
*транс*-Изомер: 0,72 дт (1H, J = 8,8; 5,0 Гц); 0,87 дт (1H, J = 8,8; 5,0 Гц); 1,05 м (1H); 1,17 д (3H, J = 5,9 Гц); 1,56 дт (1H, J = 8,8; 5,0 Гц); 7,12 м (5H).

## Получение [1]



В соответствии с описанными для 3-метил-экзо-трицикло[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]октана способами 1 и 2 (см. C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>, [C<sub>3</sub>]) из 1,05 г стирола, 16 мл 0,64 M раствора диазоэтана в присутствии 0,05 г CuCl или 0,02 г × 4 Pd(PhCN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> после удаления растворителей и перегонки получено 0,9 – 0,95 г фракции, содержащей 93–95% смеси *транс*- и *цис*-изомеров 2-метил-1-фенилциклопропана и 5–7% стирола, Т. кип. 77–80 °С/30 мм рт. ст. Общий выход изомеров 65–70%, *транс*:*цис* = 1,3:1.

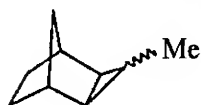
## Литература

1. Томилов Ю.В., Бордаков В.Г., Луценко А.И. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 6. С. 1338 – 1343.

2. Casey C.P., Polichnowski S.W., Shusterman A.J., Jones C.P. // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101. N 24. P. 7282 – 7292.

## 3-МЕТИЛ-экзо-ТРИЦИКЛО[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]ОКТАН

**C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>**

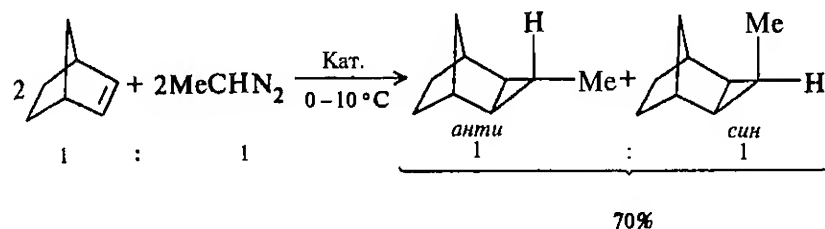


**M = 122,2096**

**Т. кип. 153 °С [2]**

**n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4744 [2]**

## Получение [1]



Раствор диазоэтана в смеси CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> с пентаном (3:1) получают по модифицированной методике Арндта [3, 4]. В колбу Эрленмейера вместимостью 1 л помещают 100 мл 50%-го водного раствора КОН и 500 мл смеси CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> с пентаном (3:1) и при –10 °С небольшими порциями добавляют 62 г N-этил-N-нитрозометилмочевины [5] в течение 1,5 ч. Реакционную массу перемешивают магнитной мешалкой при охлаждении еще 0,5 ч, а затем декантируют 400 мл раствора во вторую колбу, содержащую 25 г гранулированного КОН. В реакционную колбу добавляют 100 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> с пентаном и после 15 мин перемешивания декантируют 160 мл раствора.

Общий объем полученного раствора диазоэтана составляет 560 мл. Концентрацию раствора определяют титрованием бензойной кислоты и обратным титрованием стандартным раствором NaOH в присутствии фенолфталеина. При указанных выше загрузках концентрация диазоэтана в растворе по данным титрования составляет 0,6–0,65 моль/л.

## Способ 1 [1]

К смеси 0,95 г норборнена, 0,04 г CuCl и 3 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при 0–10 °С прикапывают 16 мл 0,64 M раствора диазоэтана. При этом наблюдается интенсивное газовыделение; раствор на протяжении всего опыта остается бесцветным. Основную массу растворителей удаляют на колонке, а остаток практически полностью перегоняют в вакууме в интервале 50–75 °С/70 мм рт. ст. Полученная смесь содержит (ГЖХ) ~30% исходного норборнена и ~70% изомерных 3-метил-экзо-трицикло[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]октанов в примерно равном соотношении, которые выделяют с помощью препаративной ГЖХ на хроматографе ЛХП-7И (колонка 200 × 1,2 см, 5% SE-30, Хроматон N-AW-DMCS 0,25 – 0,36 мм, газ-носитель азот, 240 мл/мин; 125 °С).

## Способ 2 [1]

К смеси 0,95 г норборнена, 0,02 г  $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$  и 3 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при 0 – 10 °С в атмосфере аргона по каплям прибавляют 16 мл 0,65 М раствора диазоэтана в смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  с пентаном (3:1). По мере прибавления диазоэтана выделение  $\text{N}_2$  замедляется, поэтому по ходу реакции добавляют свежий катализатор (0,02 г×2), через 1 ч к смеси прибавляют 10 мл пентана, фильтруют через небольшой слой силикагеля и фильтрат обрабатывают, как описано выше. Общий выход *анти*- и *син*-изомеров 65%.

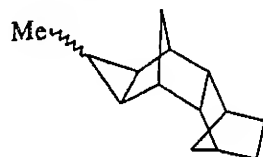
## Литература

1. Томилов Ю.В., Бордаков В.Г., Луценко А.И. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 6. С. 1338 – 1343.
2. Nishimura J., Kawabata N., Furukawa J. // Tetrahedron. 1969. V. 25. № 13. P. 2647 – 2659.
3. Arndt F. // Organic Syntheses. N. Y. etc.: Wiley. 1943. Coll. V. II. P. 165.
4. Marshall J.A., Partridge J.J. // J. Org. Chem. 1968. V. 33. № 11. P. 4090 – 4097.
5. Ссылка [3], 461.

## 10-МЕТИЛ-экто, эндо, экзо-ПЕНТАЦИКЛО[6.3.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,11</sup>]ТРИДЕКАН

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}$

$M = 188,312$

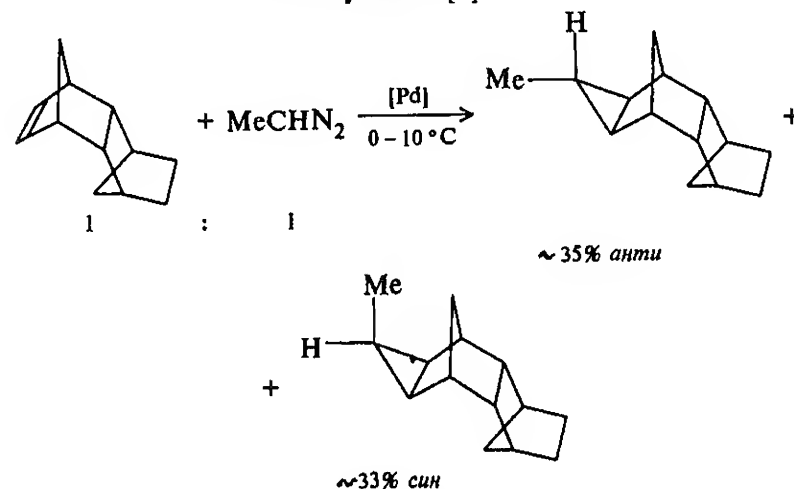


Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.), (250 – 300 МГц):

*анти*-Изомер: 2,36 м (2H,  $\text{H}^{1,8}$ ); 2,29 д.кв (1H,  $\text{H}^{13}$ ,  $J_{\text{gem}} = 10,0$ ;  $J = 2,2$  Гц); 2,20 м (2H,  $\text{H}^{3,6}$ ); 1,59 дт (2H,  $\text{H}^{2,7}$ ,  $J_{1,2} = J_{7,8} = 2,6$ ,  $J = 1,4$  Гц); 1,45 м (2H, *экзо*- $\text{H}^{4,5}$ ); 1,01 м ( $\text{H}^{13}$ ); 0,96 м (*эндо*- $\text{H}^{4,5}$ ); 0,85 – 0,93 м (*анти*- $\text{CH}_3$ , *син*- $\text{H}^{10}$  и  $\text{H}^{12}$ ); 0,56 д.кв (1H,  $\text{H}^{12}$ ,  $J_{\text{gem}} = 10,3$ ,  $J = 1,4$  Гц); 0,48 уш.д (2H,  $\text{H}^{9,11}$ ,  $J_{9,10} = J_{10,11} = 2,3$  Гц).

*син*-Изомер: 2,41 м (2H,  $\text{H}^{1,8}$ ); 2,19 м (2H,  $\text{H}^{3,6}$ ); 2,02 д.кв (1H,  $\text{H}^{13}$ ,  $J_{\text{gem}} = 10,1$ ,  $J = 2,3$  Гц); 1,65 м (2H,  $\text{H}^{2,7}$ ); 1,44 (2H, *экзо*- $\text{H}^{4,5}$ ); 1,16 д (*син*- $\text{CH}_3$ ,  $J = 6,4$  Гц) и 1,14 д.кв ( $\text{H}^{12}$ ,  $J_{\text{gem}} = 10,5$ ;  $J = 1,8$  Гц) в сумме 4H; 0,97 м (2H, *эндо*- $\text{H}^{4,5}$ ); 0,84 д.кв (1H,  $\text{H}^{13}$ ,  $J_{\text{gem}} = 10,1$ ;  $J = 1,3$  Гц); 0,73 м (2H,  $\text{H}^{9,11}$ ); 0,65 д.кв (*анти*- $\text{H}^{10}$ ,  $J = 8,8$  и 6,5 Гц) и 0,63 д.кв ( $\text{H}^{12}$ ,  $J_{\text{gem}} = 10,5$ ,  $J = 1,5$  Гц) в сумме 2H.

## Получение [1]



К смеси 1,6 г тетрацикло[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]додецена-4, 0,02 г  $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$  и 3 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при 0 – 10 °С прикапывают 16 мл 0,65 М раствора диазоэтана в смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  с пентаном (3:1) (см. 3-Метил-экто-трицикло[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]октан,  $\text{C}_9\text{H}_{14}$ , [C<sub>3</sub>]). По мере прибавления диазоэтана выделение азота замедляется, поэтому по ходу реакции добавляют свежий катализатор (0,02 г×2). Через 1 ч к смеси прибавляют 10 мл пентана, фильтруют через небольшой слой силикагеля, а затем перегоняют в вакууме. В результате получают 0,35 г фракции с Т. кип. 82–90 °С/17 мм рт. ст., содержащей 85–87% исходного тетрацикло[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]додецена-4 и 1,1 г фракции с Т. кип. 100–105 °С/7 мм рт. ст., содержащей 90% продуктов циклопропанирования. *Син*- и *анти*-изомеры выделяют с помощью препаративной ГЖХ на хроматографе ЛХП-7И (колонка 200×1,2 см, 5% SE-30, Хроматон N-AW-DMCS 0,25–0,36 мм, газ-носитель азот, 240 мл/мин, 183 °С).

## Литература

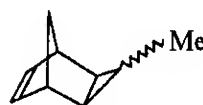
1. Томилов Ю.В., Бордаков В.Г., Луценко А.И. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 6. С. 1338–1343.

## 3-МЕТИЛ-экто-ТРИЦИКЛО[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]ОКТАН-6

$\text{C}_9\text{H}_{12}$

$M = 120,1938$

Т. кип. 85–90 °С/140 мм рт. ст.

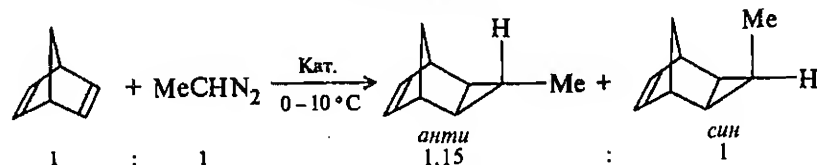


Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (8, м. д., 250, 300 МГц):

*анти*-Изомер: 6,28 т (2H,  $\text{H}^{6,7}$ ,  $J = 1,8$  Гц); 2,72 м (2H,  $\text{H}^{4,5}$ ); 1,78 тк (1H, *син*- $\text{H}^3$ ,  $J_{2,3} = J_{3,4} = 2,8$  Гц,  $J = 6,0$  Гц); 0,91 д (3H, *анти*- $\text{CH}_3$ ,  $J = 6,0$  Гц); 1,1 уш. д и 0,75 уш. д (2H при  $\text{C}^8$ ,  $J_{\text{gem}} = 9,7$  Гц); 0,64 уш. д (2H,  $\text{H}^{2,4}$ ,  $J = 2,8$  Гц).

*син*-Изомер: 6,50 т (2H,  $\text{H}^{6,7}$ ,  $J = 1,7$  Гц); 2,83 м (2H,  $\text{H}^{1,5}$ ); 1,64 м (1H, *анти*- $\text{H}^3$ ); 1,36 д (3H, *син*- $\text{CH}_3$ ,  $J = 6,6$  Гц); 1,33 уш. д и 0,91 уш. д (2H при  $\text{C}^8$ ,  $J_{\text{gem}} = 9,5$  Гц); 0,95 уш. д (2H,  $\text{H}^{2,4}$ ,  $J \approx 7,5$  Гц).

### Получение [1]

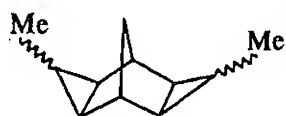


При взаимодействии 0,93 г норборнадиена и 16 мл 0,63 М раствора диазоэтана в смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  с пентаном (3:1) в присутствии 0,04 г CuCl, аналогично способу 1 (см. 3-Метил-эксотрицикло[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]октан,  $\text{C}_9\text{H}_{14}$ , [C<sub>3</sub>]), или 0,02 г  $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ , аналогично способу 2 получают смесь, содержащую 30–35% исходного норборнадиена, 55–60% 3-метил-эксотрицикло[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]октена-6 и 7–9% продуктов двойного циклопропанирования. *син*- и *анти*-Изомеры выделяют методом препаративной ГЖХ на хроматографе ЛХП-7И (колонка 200×1,2 см, 5% SE-30, Хроматон N-AW-DMCS 0,25–0,36 мм; газ-носитель азот, 125–140 °C, 240 мл/мин).

### Литература

1. Томилов Ю.В., Бордаков В.Г., Луценко А.И. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. №6. С. 1338–1343.

### 3,7-ДИМЕТИЛ-эксотрицикло[3.3.1.0<sup>2,4</sup>]нонан



$\text{C}_{11}\text{H}_{16}$

$M = 148,2474$

Т. кип. 80–85 °C/50 мм рт. ст. [1]

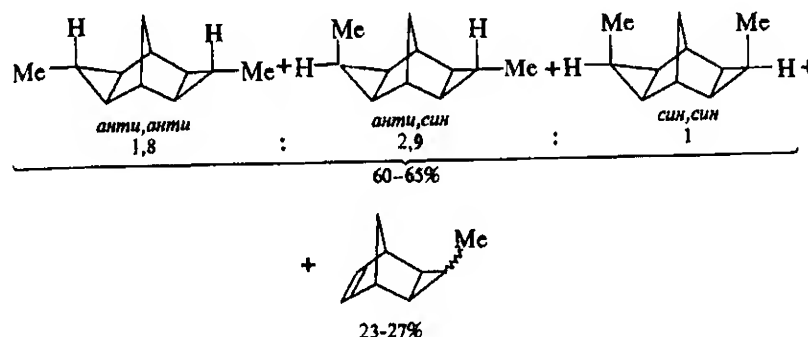
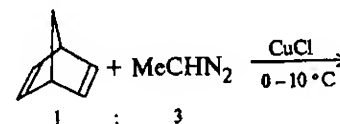
Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (8, м. д., 250, 300 МГц):

*анти*, *анти*-Изомер: 2,30 уш. т (2H,  $\text{H}^{1,5}$ ,  $J \approx 1,8$  Гц); 1,02 м (2H); 0,41 уш. т (2H при  $\text{C}^9$ ,  $J = 1,8$  Гц).

*анти*, *син*-Изомер: 2,38 м (2H,  $\text{H}^{1,5}$ ); 1,21 д (3H, *син*- $\text{CH}_3$ ,  $J = 6,5$  Гц); 1,12 м (1H, *син*- $\text{H}^3$ ); 0,91 м ( $\text{H}^{6,8}$ ); 0,88 д (*анти*- $\text{CH}_3$ ); 0,69 д. кв и 0,47 д. кв (2H при  $\text{C}^9$ ,  $J_{\text{gem}} = 12,0$  и  $J \approx 1,6$  Гц).

*син*, *син*-Изомер: 2,48 уш. т (2H,  $\text{H}^{4,5}$ ,  $J \approx 1,6$  Гц); 1,26 д (6H, *син*- $\text{CH}_3$ ,  $J = 6,6$  Гц); 0,88 – 1,0 м (6H,  $\text{H}^{2,3,4,6,7,8}$ ); 0,73 уш. т (2H при  $\text{C}^9$ ,  $J \approx 1,6$  Гц).

### Получение [1]

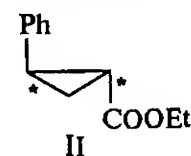
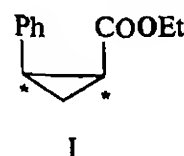


К смеси 0,93 норборнадиена, 0,04 г CuCl и 3 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при 0–10 °C прикапывают 50 мл 0,63 М раствора диазоэтана и смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  с пентаном (3:1) (см. 3-Метил-эксотрицикло[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]октан,  $\text{C}_9\text{H}_{14}$ , [C<sub>3</sub>]). Наблюдается интенсивное газовыделение. Раствор на протяжении всего опыта остается бесцветным. После завершения реакции основную массу растворителей удаляют на колонке, остаток перегоняют в вакууме. Получают смесь, содержащую 5% исходного норборнадиена, 23 – 27% 3-метил-эксотрицикло[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]октена-6 и 60–65% 3,7-диметилтетрацикло[3.3.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>6,8</sup>]нонанов. Смесь изомеров разделяют с помощью препаративной ГЖХ на хроматографе ЛХП-7И (колонка 200×1,2 см, 5% SE-30, Хроматон N-AW-DMCS 0,25–0,36 мм, газ-носитель азот, 240 мл/мин, 125–140 °C).

### Литература

1. Томилов Ю.В., Бордаков В.Г., Луценко А.И. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. №6. С. 1338–1343.

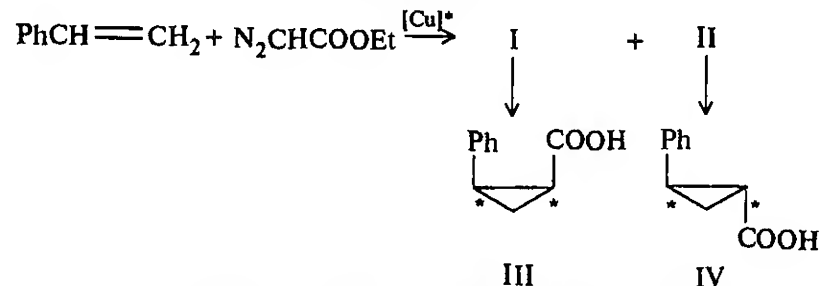
### 1-КАРБОЭТОКСИ-цис(транс)-2-ФЕНИЛЦИКЛОПРОПАНЫ



$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$

$M = 178,2304$

# Получение [1]



$[\text{Cu}]^*$  – Бис-[N-(R)- $\alpha$ -фенэтилсалицилальдиминато]медь (R-II или энантиомер S-II) [2]

Синтез проводят в атмосфере азота.

Добавляют 5 г (44 ммоль) этилдиазоацетата и 5 г (48 ммоль) стирола в течение 6 ч при 58 – 60 °С к интенсивно перемешиваемой массе, состоящей из 10 г (96 ммоль) стирола и 202 мг (0,4 ммоль) (R)-II [или (S)-II]. После прекращения выделения азота, реакционную массу перегоняют в вакууме. Получают 6 г (72%) неочищенной смеси (цис- и транс)-2-фенилциклопропан-1-этилкарбоксилатов (I и II) (соотношение 1:2,3, Т. кип. 90–95 °С/2 мм рт. ст.) Смесь растворяют в эфире, промывают 0,1 М водным раствором HCl и водой, сушат  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривают в вакууме. Остаток пропускают через колонку с оксидом алюминия и разделяют стереоизомеры с помощью ГЖХ (Апиезон L 30%, 2 меш).

Таблица 13

Физико-химические свойства продуктов реакции циклопропанирования стирола этилдиазоацетатом

Продукт	Т. пл., °С (Т. кип., °С/мм)	$\alpha_D^{25}$ , град	c, г/100 мл	$[\alpha]_D^{25}$ , град
Катализатор (R)-II				
I+II	(90–95/2)	+0,656	10,1	+13,0
I	(94–96/2)	+0,065	7,00	+1,86
II	36–38	+0,644	7,14	+18,0
III	98–101	+0,075	5,10	+2,94
IV	88,5–89,5	+0,800	6,98	+22,9
Катализатор (S)-II				
I+II	(90–92/2)	–0,682	10,5	–13,0
I	(95–96/2)	–0,064	6,78	–1,89
II	36–38	–0,636	6,92	–18,4
III	97–101	–0,071	5,05	–2,81
IV	88–89	–0,798	7,02	–22,8

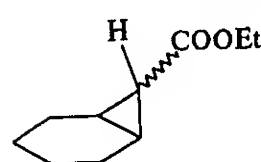
\*Замеряли в хлороформе, кювета ( $l = 5$  см).

Выделенные чистые изомеры I и II гидролизуют щелочным раствором (1,5 г KOH, 20 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 20 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ) при комнатной температуре в течение 24 ч. После нейтрализации 1 н. раствором HCl, смесь экстрагируют эфиром. Объединенные эфирные вытяжки промывают, сушат и упаривают, получая в кристаллическом виде индивидуальные 1-карбокси-цис- и транс-2-фенилциклопропаны (III и IV). Все продукты оптически активны (табл. 13).

## Литература

1. Nozaki H., Takaya H., Moriuti S., Noyori R.//Tetrahedron. 1968. V. 24. №9. P. 3655 – 3669.
2. Skattebøl L., Solomon S.//Acta Chem. Scand. (B). 1963. V. 17. P. 1683 – 1687.

## 7-КАРБОЭТОКСИБИЦИКЛО[4.1.0]ГЕПТАН



$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$

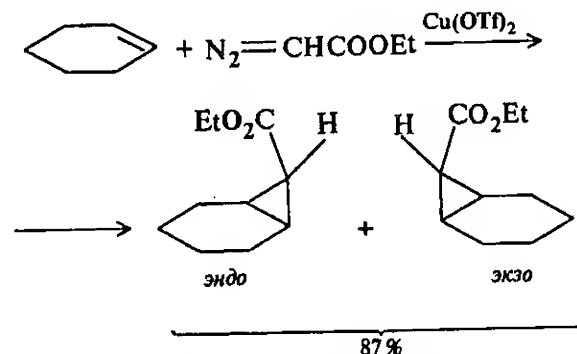
$M = 168,2352$

Т. кип. 63–71 °С/1,5 мм рт. ст. [1]

104–109 °С/18 мм рт. ст. [2]

## Получение

Способ 1 [1]

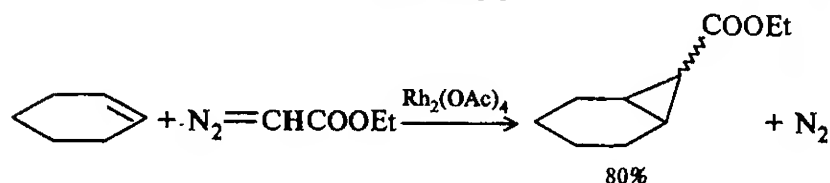


В двухлитровую колбу, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой (250 мл), помещают 250 г (6,1 моль) циклогексена и 0,2 г трифлата меди. К содержимому колбы при перемешивании раствора добавляют 100 г (0,96 моль) этилдиазоацетата в 250 г циклогексена. Для инициирования реакции первоначально вносят 25 мл этого раствора, оставшееся количество прикапывают со скоростью, обеспечивающей спокойное течение реакции (экзотермическая, с

выделением газа). Прикапывание заканчивают через 5–6 ч, реакционную массу оставляют при перемешивании на ночь. Перед обработкой вносят дополнительное количество трифлата меди (для полного разложения диазоацетата).

Полученный продукт перегоняют на колонке Вигре (елочный дефлегматор) при 60–70 °С/1–2 мм рт. ст. После повторной перегонки получают 138 г (87%) смеси *эндо*- и *экзо*-изомеров. Ректификацией на колонке с вращающейся лентой получают фракцию, обогащенную *эндо*-изомером [80:20, паровая хроматография, 185 °С, колонка 15 футов×1/4 дюйма, 20% SE-30, 60–80 меш. Хромосорб Р, относительное удерживание *эндо:экзо* = 0,92:100], а также фракцию чистого *экзо*-изомера [спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,1–2,1 (14H, кольца и эфирн.  $\text{CH}_3$ ); 4,11 кв (4H,  $J = 7$  Гц, эфирн.  $\text{CH}_2$ )].

#### Способ 2 [2]



К раствору 0,22 г (0,5 ммоль)  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$  и 8,2 г (0,1 моль) циклогексена в 50 мл эфира при перемешивании медленно добавляют с помощью шприцевого дозирующего насоса (Sage Model 352) раствор 10,41 г (0,1 моль) этилдиазоацетата в 30 мл абсолютного диэтилового эфира. Процесс проводят при 25 °С на воздухе. [Проведение реакции в атмосфере азота существенно не увеличивает выход продукта.]

Иглу шприца, с помощью которого вводят этилдиазоацетат, размещают несколько ниже поверхности реакционной массы, и после добавления каждой порции диазосоединения наблюдают выделение газа. Первые 15 мл раствора этилдиазоацетата добавляют со скоростью 10 ммоль/ч, затем скорость прибавления уменьшают в два раза. По окончании добавления этилдиазоацетата реакционную массу фильтруют через активированный оксид алюминия. Оксид алюминия промывают эфиром (200 мл). Объединенный эфирный фильтрат упаривают, оставшийся маслянистый продукт перегоняют при пониженном давлении. Соотношение *анти,син*-изомеров (ГЖХ, ЯМР  $^1\text{H}$ ) составляет 4,5. Аналитически чистые образцы продукта могут быть получены с помощью ряда последовательных перегонки или с использованием препаративной ГЖХ.

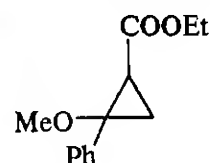
#### Способ 3 [3]

Аналогичную каталитическую активность в данном процессе проявляет  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ . В этом случае 2 ммоль этилдиазоацетата добавляют в течение 6 ч к смеси 20 ммоль олефина и 0,01 ммоль  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  при 25 °С. Выход 7-карбоэтоксипицикло[4.1.0]гептана составляет 88%.

#### Литература

1. Salomon R.G., Salomon M.F., Kachinski J.L.C.//J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. № 4. P. 1043–1054.
2. Doyle M.P., Leusen D., Tamblyn W.H.//Synthesis. 1981. № 10. P. 787–789.
3. Doyle M.P., Tamblyn W.H., Buhro W.E., Roberts L.D.//Tetrahedron Lett. 1981. V. 22. № 19. P. 1783–1786.

#### 1-КАРБОЭТОКСИ-2-МЕТОКСИ-2-ФЕНИЛЦИКЛОПРОПАН



$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$

$M = 220,2676$

Т. кип. 90–105 °С/0,5 мм рт. ст. [1]

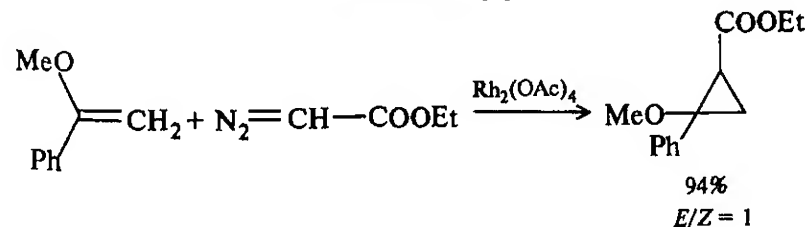
*E*-Изомер: Т. кип. 90 °С/0,5 мм рт. ст.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.,  $\text{CDCl}_3$ , TMS, 80 МГц): 7,5–7,2 м ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 3,88 кв ( $J = 7,1$  Гц,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 3,14 с ( $\text{OCH}_3$ ); 2,32 дд ( $J_3 = 6,7$  Гц,  $J_4 = 9,4$  Гц,  $\text{CHCOOEt}$ ); 1,81 дд ( $J_3 = 6,7$  Гц,  $J_{3,4} = 5,6$  Гц,  $\text{H}_3$ ); 1,49 дд ( $J_4 = 9,4$  Гц,  $J_{3,4} = 5,6$  Гц, 4H); 0,97 т ( $J = 7,1$  Гц,  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$ ).

*Z*-Изомер: Т. кип. 105 °С/0,5 мм рт. ст.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.,  $\text{CDCl}_3$ , TMS, 80 МГц): 7,5–7,2 м ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 4,22 кв ( $J = 7,2$  Гц,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 3,22 с ( $\text{OCH}_3$ ); 2,06 дд ( $J_3 = 7,0$  Гц,  $J_4 = 8,5$  Гц,  $\text{CHCOOEt}$ ); 1,52 дд ( $J_3 = 7,0$  Гц,  $J_{3,4} = 5,4$  Гц,  $\text{H}_3$ ); 1,41 дд ( $J_4 = 8,5$  Гц,  $J_{3,4} = 5,4$  Гц, 4H); 1,29 т ( $J = 7,2$  Гц,  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$ ).

#### Получение [1]



Раствор 10,41 г (0,1 моль) этилдиазоацетата (ЭДАА) в 30 мл абсолютного диэтилового эфира медленно добавляют с помощью шприцевого дозирующего насоса (Sade model 352) к перемешиваемому раствору  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$  (соотношение ЭДАА:катализатор = 100) и 1-метоксистиrolа (0,1 моль) в 50 мл

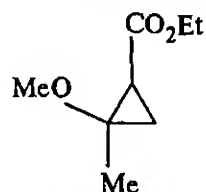
эфира. Процесс проводят при 25 °С на воздухе. [Осуществление реакции в атмосфере азота не приводит к существенному увеличению выхода продукта.]

Конец иглы, через которую вводят этилдиазоацетат, опускают несколько ниже поверхности реакционной массы; после добавления очередной порции диазосоединения наблюдают выделение газа. Две равные порции раствора ЭДАА добавляют с различной скоростью: первую — со скоростью 7,5, вторую — 3,8 ммоль/ч. Завершив добавление раствора ЭДАА, реакционную массу фильтруют через активированный нейтральный оксид алюминия. Оксид алюминия промывают диэтиловым эфиром (200 мл). Фильтрат и эфир объединяют и упаривают, оставшуюся часть перегоняют при пониженном давлении.

Выход 1-карбоэтоксид-2-метокси-2-фенилциклопропана составляет 94% (чистота >97%). Соотношение (*E/Z*)-изомеров по данным ГЖХ и ЯМР  $^1\text{H}$  составляет 4,5. Аналитически чистые образцы могут быть получены с помощью ряда последовательных перегонки или с использованием препаративной ГЖХ. Изомеры разделяют методом ГЖХ на колонке с Карбоваксом 20М.

Аналогичным образом, используя в качестве циклопропанирующего агента этилдиазоацетат, из соответствующих алкенов (условия реакций см. в табл. 14) получают следующие эфиры.

#### 1-КАРБОЭТОКСИ-2-МЕТИЛ-2-МЕТОКСИЦИКЛОПРОПАН (I)



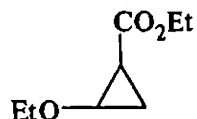
$$M = 158,1968$$

Т. кип. 71–76 °С/1 мм рт. ст.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.,  $\text{CDCl}_3$ , TMS, 80 МГц):  
*E*-Изомер: 4,14 кв ( $J = 7,1$  Гц,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 3,29 с ( $\text{OCH}_3$ ); 1,86 дд ( $J_3 = 7,2$  Гц,  $J_4 = 8,9$  Гц,  $\text{CHCOOEt}$ ); 1,5–1,1 м (2H); 1,49 с ( $\text{CH}_3$ ); 1,26 т ( $J = 7,1$  Гц,  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$ ).

*Z*-Изомер: 4,16 кв ( $J = 7,2$  Гц,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 3,27 с ( $\text{OCH}_3$ ); 1,7–1,5 м (1H); 1,44 с ( $\text{CH}_3$ ); 1,5–1,2 м (1H); 1,27 т ( $J = 7,2$  Гц,  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$ ); 0,95 дд ( $J = 7,2$ ; 10,1 Гц, 1H).

#### 1-КАРБОЭТОКСИ-2-ЭТОКСИЦИКЛОПРОПАН (II)



$$M = 158,1968$$

Т. кип. 80–94 °С/18 мм рт. ст.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.,  $\text{CDCl}_3$ , TMS, 80 МГц):

*E*-Изомер: 4,12 кв ( $J = 7,1$  Гц,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 3,60 кв ( $J = 7,0$  Гц,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 3,7–3,5 м ( $\text{CHCOEt}$ ); 1,76 дд ( $J = 2,2$ ; 6,4; 8,9 Гц,  $\text{CHCOOEt}$ ); 1,3–1,1 м (2H); 1,25 т ( $J = 7,1$  Гц,  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$ ); 1,19 т ( $J = 7,0$  Гц,  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$ ).

*Z*-Изомер: 4,16 кв ( $J = 7,1$  Гц,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 3,54 кв ( $J = 7,1$  Гц,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 3,7–3,4 м ( $\text{CHCOEt}$ ); 1,8–1,4 м (2H); 1,26 т ( $J = 7,1$  Гц,  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$ ); 1,18 т ( $J = 7,1$  Гц,  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$ ); 1,1–0,9 м (1H).

#### 1-МЕТОКСИ-7-КАРБОЭТОКСИБИЦИКЛО[4.1.0]ГЕПТАН (III)



$$M = 198,2614$$

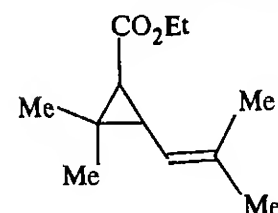
Т. кип. 68–78 °С/0,5 мм рт. ст.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.,  $\text{CDCl}_3$ , TMS, 80 МГц):

*анти*-Изомер: 4,10 кв ( $\text{CH}_2\text{O}$ ); 3,24 с ( $\text{OCH}_3$ ); 2,5–2,2 м ( $\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ ); 2,2–0,7 м (9H); 1,27 т ( $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$ ).

*син*-Изомер: 4,14 кв ( $\text{CH}_2\text{O}$ ); 3,28 с ( $\text{OCH}_3$ ); 2,2–1,2 м (10H); 1,27 т ( $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$ ).

#### 1-КАРБОЭТОКСИ-2,2-ДИМЕТИЛ-3-ИЗОБУТЕНИЛЦИКЛОПРОПАН (IV) [ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР ХРИЗАНТЕМОВОЙ КИСЛОТЫ]



$$M = 196,2888$$

Т. кип. 52–53 °С/0,3 мм рт. ст. [1]

60 °С/0,5 мм рт. ст. [2]

Таблица 14

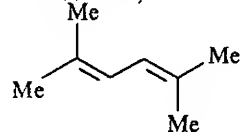
Параметры реакции циклопропанирования некоторых алкенов с помощью этилдиазоацетата (ЭДАА)

Алкен	Катализатор	Соотношение ЭДАА : Кат	Скорость, ммоль ЭДАА/ч	Продукт	Выход, %	Соотношение изомеров
2-Метоксипропен	$\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$	200	10,0; 5,0	I	65	2,3
	$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$	500	5,0; 2,0		63	2,0
Этилвиниловый эфир	$\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$	300	6,7; 3,5	II	75	1,6
$\text{EtO}-\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$	2000	0,5; 0,25	III	80	2,4
1-Метокснициклогексен-1						



Таблица 14 (окончание)

Алкен	Катализатор	Соотношение ЭДА : Кат	Скорость, ммоль ЭДАА/ч	Продукт	Выход, %	Соотношение изомеров
2,5-Диметил- гексадиен-2,4	$\text{Rh}_2(\text{OAc})_4^*$ $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}^{**}$	1100 200	0,6 0,33	IV	58 50	2,2 2,3

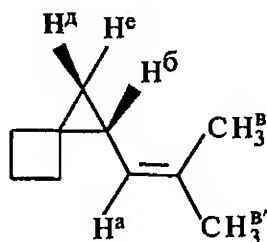


\*Реакцию проводят без растворителя. Получают бисциклопропановый продукт (1%).  
\*\*60 °C в толуоле.

## Литература

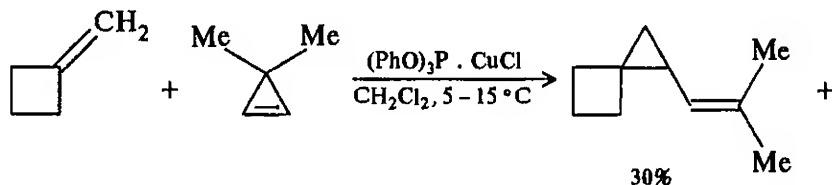
1. Doyle M.P., Leusen D., Tamblyn W.H.//Synthesis. 1981. N 1. P. 787 – 789.
2. Aratani T., Yoneyoshi Y., Nagase T.//Tetrahedron Lett. 1975. N 21. P. 1707.

## 1-(2-МЕТИЛПРОПЕН-1-ИЛ)СПИРО[2.3]ГЕКСАН

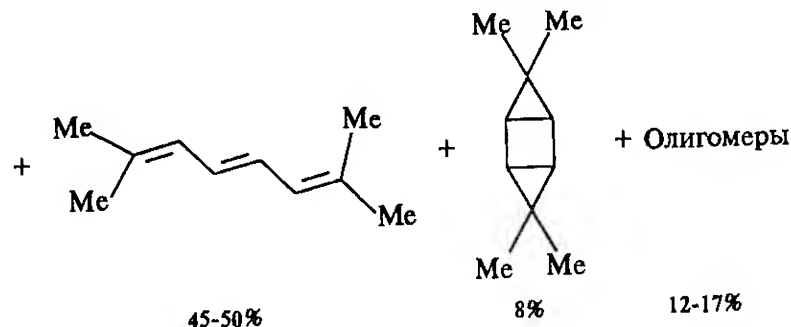
 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  $M = 136,2364$ 

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 0,29 дд ( $\text{H}^e$ ) и 0,8 дд ( $\text{H}^a$ ,  $J_{de} = 4,6$ ;  $J_{be} = 5,0$ ;  $J_{bd} = 8,6$  Гц); 1,32 ддд ( $\text{H}^b$ ,  $J_{ab} = 9,1$ ;  $J_{bd} = 8,6$ ,  $J_{be} = 5,0$ ); 1,75 д ( $\text{CH}_3^g$ ,  $J_{av} = 1,3$  Гц); 1,72 д ( $\text{CH}_3^f$ ,  $J = 1,3$  Гц); 2,02 – 2,23 м (6H, цикло- $\text{C}_4\text{H}_6$ ); 4,5 м ( $\text{H}^a$ ,  $J_{ab} = 9,1$  Гц).

## Получение [1]



30%



45-50%

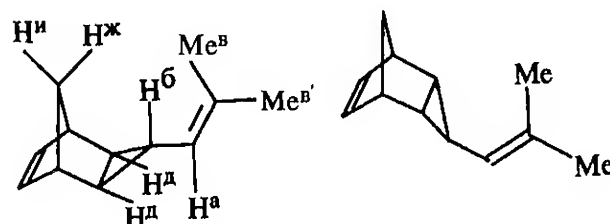
8%

12-17%

К раствору 0,34 г (5 ммоль) 3,3-диметилциклопропена-1 и 1,3 г (20 ммоль) метиленициклобутана в 2 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при начальной температуре 5 °C добавляют 0,02 г (0,05 ммоль)  $(\text{PhO})_3\text{P} \cdot \text{CuCl}$  [2]. Через 10 с реакционная смесь приобретает зеленовато-бурую окраску, а еще через 10 мин – бледно-желтую. По окончании реакции отгоняют избыток метиленициклобутана и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , к оставшейся массе прибавляют 25 мл пентана и фильтруют через силикагель для удаления катализатора. Последующей перегонкой в вакууме выделяют 0,4 г смеси 1-(2-метилпропен-1-ил)спиро[2.3]гексана, 3,3,6,6-тетраметилтрицикло[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]гексана и 2,7-диметилоктатриен-2,4,6 в соотношении 4:1:6. 1-(2-Метилпропен-1-ил)спиро[2.3]гексан выделяют из смеси микроперегонкой в вакууме. Получают 0,2 г образца чистотой 75%.

## Литература

1. Цветкова Н.М. Дисс. на соиск. ... канд. хим. наук. Москва. ИОХ РАН. 1986.
2. Nishizawa Y.//Bull. Chem. Soc. Japan. 1961. V. 34. N 8. P. 1170 – 1178.

3-(2-МЕТИЛПРОПЕН-1-ИЛ)ТРИЦИКЛО[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]ОКТЕН-6 $\text{C}_{12}\text{H}_{16}$  $M = 160,2584$ 

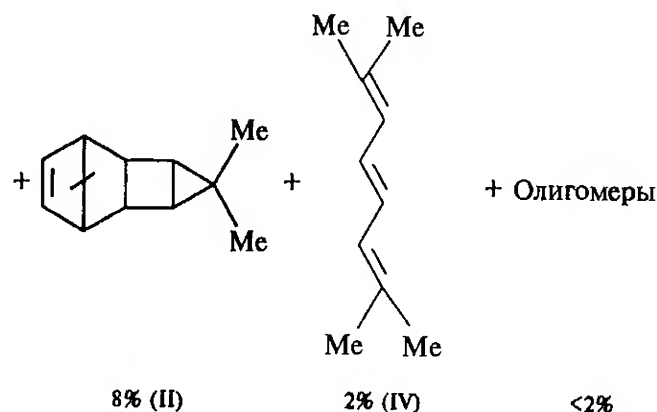
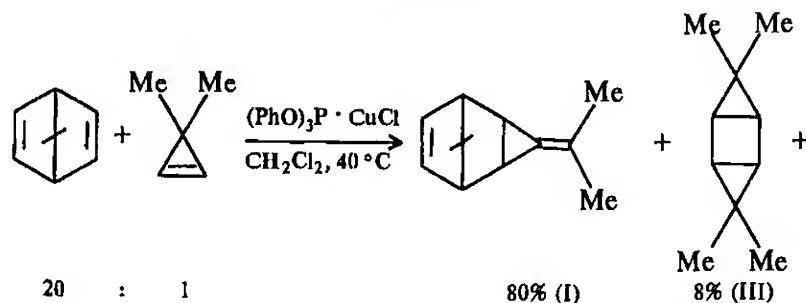
экзо, анти

эндо, анти

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д., 250 МГц):

экзо,анти-Изомер: 0,91 м (H<sup>\*</sup>); 1,23 м (H<sup>u</sup>); 0,94 уш.д. (H<sup>д.д.</sup>, J<sub>бд</sub> = 2,7); 1,75 д (H<sup>в</sup>) и 1,66 д (H<sup>в'</sup>, J<sub>ав</sub> = 1,4 Гц); 2,53 дт (H<sup>б</sup>, J<sub>аб</sub> = 9,1; J<sub>бд</sub> = 2,7); 2,85 м (2H, H<sup>1,5</sup>); 4,62 д.кв (H<sup>а</sup>, J<sub>аб</sub> = 9,1, J<sub>ав</sub> = 1,6); 6,35 т (H<sup>б,7</sup>, J = 2,1).  
 эндо, анти-Изомер: 0,91 м (H<sup>\*</sup>); 1,23 м (H<sup>u</sup>); 1,32 (H<sup>д</sup>); 1,65 д (H<sup>в</sup>) и 1,62 д (H<sup>в'</sup>, J<sub>ав</sub> = 1,6); 2,85 м (2H, H<sup>1,5</sup>); 4,68 д.кв (H<sup>а</sup>, J<sub>аб</sub> = 9,0; J<sub>ав</sub> = 1,6); 5,80 т (H<sup>б,7</sup>, J = 2,1).

### Получение [1]



К раствору 0,4 г (6 ммоль) 3,3-диметилциклопропена и 11 г (120 ммоль) норборнадиена в 3 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при 40 °С добавляют 0,025 г (0,06 ммоль) (PhO)<sub>3</sub>P·CuCl [2] и перемешивают 1 ч. Затем отгоняют растворитель, к остатку добавляют 10 мл пентана и фильтруют через силикагель. Последующей перегонкой в вакууме выделяют 0,04 г димера III и триена IV [соотношение 1:4 (ГЖХ, ЯМР <sup>1</sup>H)], а также 0,78 г фракции с Т. кип. 92 – 94 °С/20 мм рт. ст., содержащей (ГЖХ, ЯМР <sup>1</sup>H) ~ 10% 4,4-диметил-экзо, транс-тетрацикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,5</sup>]децена-8\* (II, вы-

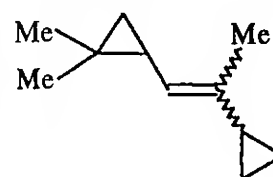
\*См. 4,4-Диметил-экзо, транс-тетрацикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,5</sup>]децен-8, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>, [C<sub>4</sub>].

ход 8%) и ~90% экзо,анти- и эндо,анти-3-(2-метилпропен-1-ил)трицикло[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]октенов-6 (I) в соотношении ~3,4:1 (выход 80%). Углеводороды I и II были выделены микроперегонкой в вакууме и охарактеризованы спектрами ЯМР <sup>1</sup>H (250 МГц).

### Литература

1. Цветкова Н.М. Дисс. на соиск. ...канд. хим. наук. Москва, ИОХ РАН. 1986.
2. Nishizawa Y.//Bull. Chem. Soc. Japan. 1961. V. 34. N 8. P. 1170 – 1178.

### 1,1-ДИМЕТИЛ-2-(2-ЦИКЛОПРОПИЛПРОПЕН-1-ИЛ)ЦИКЛОПРОПАН



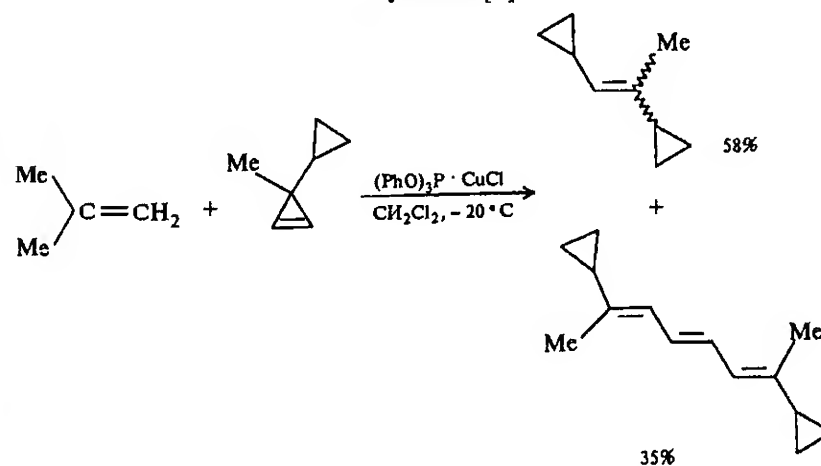
C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>

M = 150,2632

Т. кип. 28 °С/1 мм рт. ст. [1]

n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4737 [1]

### Получение [1]



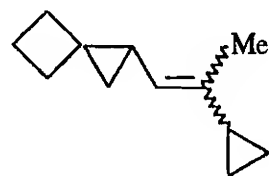
К раствору 0,94 г (10 ммоль) 3-метил-3-циклопропилциклопропена и 2,3 г (40 ммоль) изобутилена в 4 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при -20 °С прибавляют 0,04 г (0,1 ммоль) (PhO)<sub>3</sub>P·CuCl [2]. При этом происходит разогрев и изменение цвета реакционной массы. По окончании реакции, через 15 мин, отгоняют избыток изобутилена и CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, к оставшейся массе прибавляют 25 мл пентана и фильтруют через силикагель для удаления катализатора. Перегонкой в вакууме выделяют 0,87 г (58%) 1,1-диметил-

2-(2-циклопропилпропен-1-ил)циклопропан в виде смеси *E*- и *Z*-изомеров (~2:1, ЯМР  $^1\text{H}$ ) с чистотой 98%. Дальнейшей перегонкой выделяют 0,36 г (38%) 2,7-дициклопропилоктатриена-2,4,6.

#### Литература

1. Цветкова Н.М. Дисс. на соиск. ... канд. хим. наук. Москва, ИОХ РАН. 1986.
2. Nishizawa Y. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1961. V. 34. N 8. P. 1170-1178.

#### 1-(2-ЦИКЛОПРОПИЛПРОПЕН-1-ИЛ)СПИРО[2.3]ГЕКСАН



$\text{C}_{12}\text{H}_{18}$

$M = 162,2742$

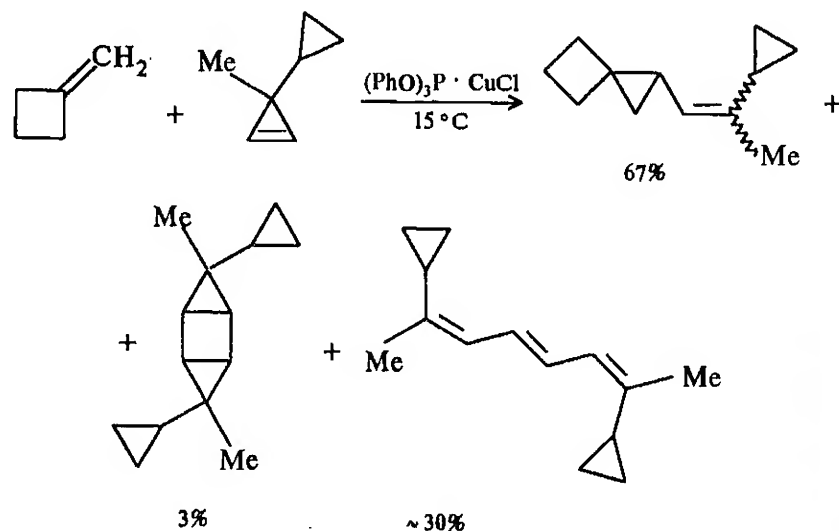
Т. кип. 79,5–81 °С/7 мм рт. ст. [1]

$n_D^{20} = 1,4990$  [1]

$d_4^{20} = 0,8985$  [1]

#### Получение

##### Способ 1 [1]



К раствору 0,94 г (10 ммоль) 3-метил-3-циклопропилциклопропена и 2,7 г (40 ммоль) метиленициклобутана в 4 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при начальной температуре 15 °С в токе аргона при перемешивании добавляют 0,04 г (0,1 ммоль)

$(\text{PhO})_3\text{P} \cdot \text{CuCl}$  [2]. Через 1–2 с реакционная масса вскипает (Т. кип. 42 °С) и приобретает интенсивно-болотную окраску. По окончании реакции, через 15 мин, раствор становится желто-зеленого цвета. Избыток метиленициклобутана и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  отгоняют, к оставшейся массе прибавляют 25 мл пентана и фильтруют через силикагель, освобождаясь таким образом от катализатора.

Перегонкой в вакууме выделяют 1,1 г 1-(2-циклопропилпропен-1-ил)спиро[2.3]гексана (чистота 98%) в виде смеси *Z*- и *E*-изомеров (~1,5:1) и 0,25 г (27%) 2,7-дициклопропилоктатриена-2,4,6 в виде смеси трех изомеров в соотношении 1:1,1:1,7 (ГЖХ) с чистотой 98% (Т. кип. 95 – 103 °С/1 мм рт. ст.,  $n_D^{20} = 1,5665$ ). Основной компонент смеси, *E,E,E*-изомер, может быть выделен из гексанового раствора вымораживанием при 0 °С в виде бесцветных кристаллов с Т. пл. 27 °С. Третий продукт реакции – 3,6-диметил-3,6-дициклопропилтрицикло[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]гексан (Т. кип. 92 – 93 °С/7 мм рт. ст.), образуется в небольшом количестве.

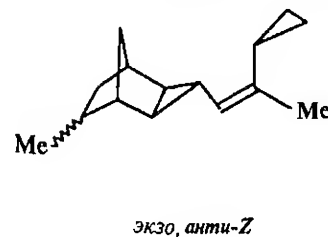
#### Способ 2

При использовании в качестве катализатора свежеприготовленной  $\text{CuCl}$  основным продуктом реакции является 2,7-дициклопропилоктатриен-2,4,6 (80%). В свою очередь комплекс  $\text{CuCl}$  с  $\text{PPh}_3$  приводит к образованию изомерных 3,6-диметил-3,6-дициклопропилтрицикло[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]гексанов\* с выходом ~100%.

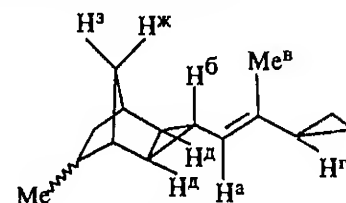
#### Литература

1. Цветкова Н.М. Дисс. на соиск. ... канд. хим. наук. Москва, ИОХ РАН. 1986.
2. Nishizawa Y. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1961. V. 34. N 8. P. 1170 – 1178.

#### 6-МЕТИЛ-3-(2-ЦИКЛОПРОПИЛПРОПЕН-1-ИЛ)ТРИЦИКЛО[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]ОКТАН



экзо, анти-*Z*



экзо, анти-*E*

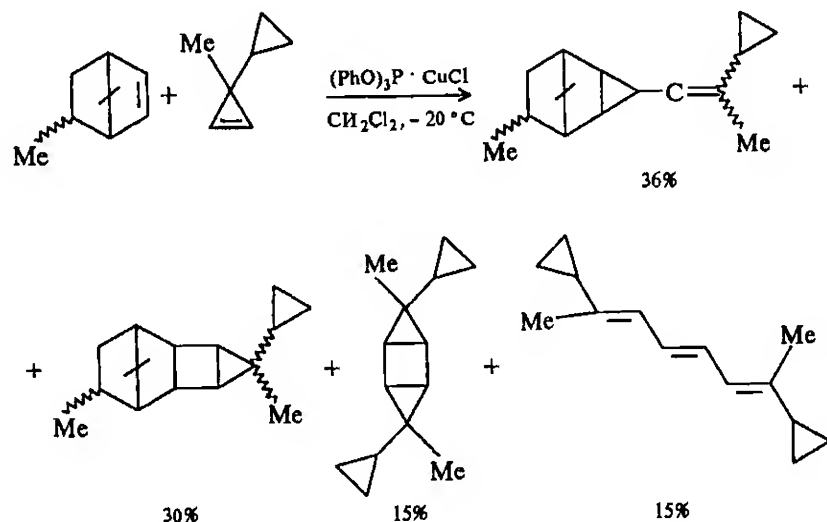
$\text{C}_{15}\text{H}_{22}$

$M = 202,3388$

\*См. далее 3,6-Диметил-3,6-дициклопропилтрицикло[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]гексан,  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}$ , [C<sub>4</sub>].

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д., 250 МГц): 0,35 – 0,65 м (4H, цикло- $\text{C}_3\text{H}_5$ ); 0,6 – 0,75 м ( $\text{H}^{\text{a}}$ ); 0,78 м ( $\text{H}^{\text{b}}$ ,  $J_{\text{gem}} = 10,5$  Гц); 0,81 м ( $\text{H}^{\text{c}}$ ,  $J_{\text{gem}} = 10,5$ ); 0,89 д (экзо- $\text{CH}_3$ ,  $J = 6,7$ ); 1,05 д (эндо- $\text{CH}_3$ ,  $J = 6,7$ ); 1,09 м и 1,75 м (экзо- и эндо- $\text{H}^{\text{f}}$ ); 1,32 м ( $\text{E-H}^{\text{g}}$ ); 1,78 м ( $\text{Z-H}^{\text{g}}$ ); 1,61 д; 1,60 д ( $\text{E-H}^{\text{a}}$ ,  $J_{\text{ab}} = 1,2$ ); 1,39 д; 1,38 д ( $\text{Z-H}^{\text{a}}$ ,  $J_{\text{ab}} = 1,2$ ); 1,53 дт ( $\text{E-H}^{\text{b}}$ ,  $J_{\text{ab}} = 8,9$ ;  $J_{\text{bd}} = 2,6$ ); 1,75 м ( $\text{Z-H}^{\text{b}}$ ); 1,92 м ( $\text{H}^{\text{c}}$ ); 2,15 м и 2,29 м ( $\text{H}^{\text{d}}$ ); 4,59 м, 4,57 м ( $\text{E-H}^{\text{a}}$ ); 4,63 м; 4,60 дм ( $\text{Z-H}^{\text{a}}$ ).

### Получение [1]



К раствору 0,5 г (5,3 ммоль) 3-метил-3-циклопропилциклопропена и 2,3 г (21,2 ммоль) 2-метилнорборнена-5 в 3 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $-20^\circ\text{C}$  добавляют 0,02 г (0,05 ммоль)  $(\text{PhO})_3\text{P} \cdot \text{CuCl}$  [2] и перемешивают в течение 1 ч. После обычной обработки, удаления растворителя и избытка олефина из 0,9 г полученного остатка с помощью колоночной хроматографии (гексан, силикагель L 40/100 меш выделяют 0,4 г смеси 4,8-диметил-4-циклопропил-экзо, транс-тетрацикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,5</sup>]декана и 3,6-диметил-3,6-дициклопропилтрицикло[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]гексана (~4:1), 0,39 г целевого 6-метил-3-(2-циклопропилпропен-1-ил)трицикло[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]октана с чистотой 95% в виде экзо, анти-*E*- и экзо, анти-*Z*-изомеров.

### Литература

1. Цветкова Н.М. Дисс. на соиск. ... канд. хим. наук. Москва, ИОХ РАН. 1986.
2. Nishizawa Y.//Bull. Chem. Soc. Japan. 1961. V. 34. N 8. P. 1170 – 1178.

### 5-(2-ЦИКЛОПРОПИЛПРОПЕН-1-ИЛ)ПЕНТАЦИКЛО[7.2.1.1<sup>3,7</sup>.0<sup>2,8</sup>.0<sup>4,6</sup>]ТРИДЕКАН (I)

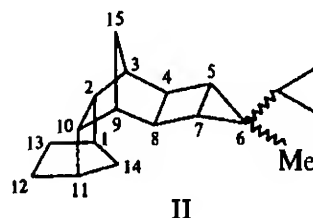
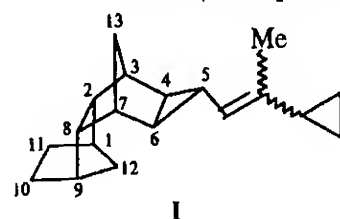
### 6-МЕТИЛ-6-ЦИКЛОПРОПИЛ-Экзо, транс-ГЕКСАЦИКЛО[9.2.1.1<sup>3,9</sup>.0<sup>2,10</sup>.0<sup>4,8</sup>.0<sup>5,7</sup>]ПЕНТАДЕКАН (II)

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}$

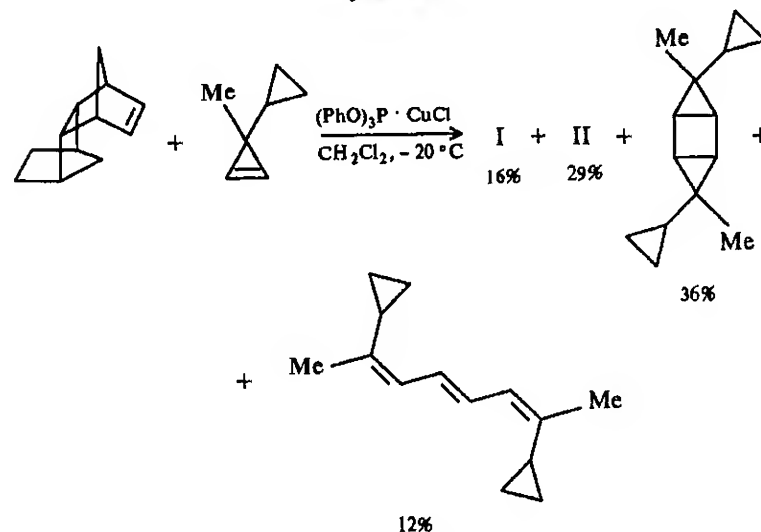
$M = 254,4144$

$R_f^{\text{I}} = 0,42$  (гексан – эфир, 9:1)

$R_f^{\text{II}} = 0,74$



### Получение [1]



К охлажденному до  $-20^\circ\text{C}$  раствору 0,5 г (5,3 ммоль) 3-метил-3-циклопропилциклопропена и 3,4 г (21,3 ммоль) тетрацикло[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]додецена-4 в 3 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  добавляют 0,02 г (0,05 ммоль)  $(\text{PhO})_3\text{P} \cdot \text{CuCl}$  [2]. Реакционную массу перемешивают в течение 1 ч, затем отгоняют растворитель и избыток исходного додецена-4. К оставшейся реакционной массе добавляют пентан

и фильтруют через силикагель для удаления катализатора. В результате последующей перегонки в вакууме получают ~0,9 г вязкой жидкости, из которой с помощью препаративной тонкослойной хроматографии (элюент гексан – эфир, 9:1) выделяют 0,22 г соединения I в виде смеси *E*- и *Z*-изомеров (~1,5:1) с четко выраженной *экзо,анти*-ориентацией винилциклопропанового фрагмента (чистота ~95%) и 0,39 г соединения II в воде смеси *син*-и *анти*-изомеров (~1:1); чистота 93%.

#### Литература

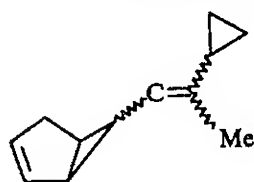
1. Цветкова Н.М. Дисс. на соиск. ... канд. хим. наук. Москва, ИОХ РАН. 1986.
2. Nishizawa Y.//Bull. Chem. Soc. Japan. 1961. V. 34. N 8. P. 1170 – 1178.

#### 6-(2-ЦИКЛОПРОПИЛПРОПЕН-1-ИЛ)БИЦИКЛО[3.1.0]ГЕКСЕН-2

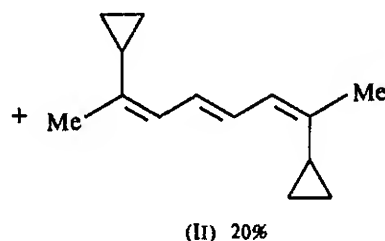
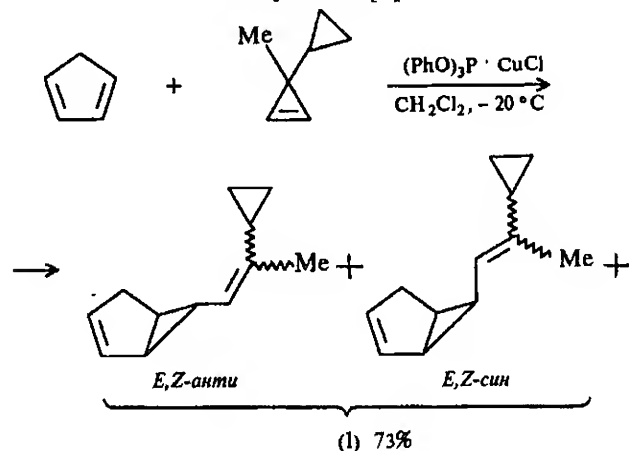
$C_{12}H_{16}$

$M = 160,2584$

Т. кип. 78–80 °C/7 мм рт. ст.



#### Получение [1]



К раствору 1,88 г (20 ммоль) 3-метил-3-циклопропилциклопропена и 5,4 г (80 ммоль) цикlopentadiена в 7 мл  $CH_2Cl_2$  при – 20 °C прибавляют 0,08 г (0,2 ммоль)  $(PhO)_3P \cdot CuCl$  [2]. Через 2 мин после прибавления катализатора реакционная масса приобретает буро-зеленый цвет, а еще через 10 мин – бледно-желтый. По окончании реакции отгоняют избыток cyclopentadiена, к оставшейся массе добавляют 25 мл пентана и фильтруют через силикагель для удаления катализатора. После перегонки в вакууме получают 2,3 г продукта I в виде смеси изомеров (*син* : *анти* ≈ 9 : 1; *E* : *Z* ≈ 2 : 1), чистота выделенного продукта 98%. Дальнейшей перегонкой выделяют 0,37 г 2,7-дициклопропилоктатриена-2,4,6 (II).

При нагревании выделенной смеси *E*- и *Z*-изомеров продукта I происходит их изомеризация с преимущественным образованием термодинамически более стабильных *анти*-изомеров. Так, например, в стеклянную ампулу в атмосфере аргона помещают 0,2 г смеси *син*- и *анти*-(I) (9 : 1) в виде соответствующих *E*- и *Z*-изомеров (~ 2 : 1) и нагревают при 200 °C в течение 30 мин (конверсия ~ 90%). Микроперегонкой в вакууме выделяют 0,19 г бесцветной жидкости, содержащей ~ 90% *анти*, *E*- и *Z*-(I) и 10% *син*, *E*- и *Z*-(I).

При повышении температуры до 250 °C продукт I претерпевает перегруппировку Коупа, приводящую к образованию с количественным выходом 2-метил-2-циклопропилбицикло[3.2.1]октадиена-3,6 в виде смеси двух изомеров в соотношении ~1,8:1.

#### Литература

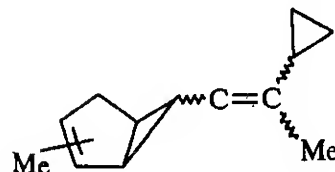
1. Цветкова Н.М. Дисс. на соиск. ...канд. хим. наук. Москва, ИОХ РАН. 1986.
2. Nishizawa Y.//Bull. Chem. Soc. Japan. 1961. V. 34. N 8. P. 1170 – 1178.

#### 2(3)-МЕТИЛ-6-(2-ЦИКЛОПРОПИЛПРОПЕН-1-ИЛ)БИЦИКЛО[3.1.0]ГЕКСЕН-2

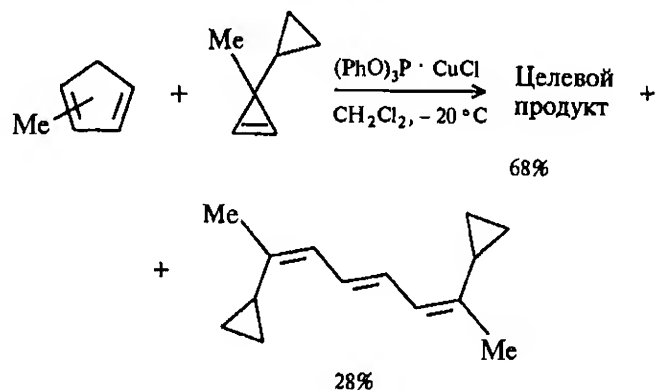
$C_{13}H_{18}$

$M = 174,2852$

$R_f = 0,41$  (гексан)



## Получение [1]

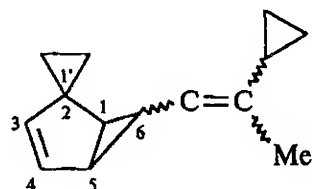


Раствор 0,2 г (2,1 ммоль) 3-метил-3-циклопропилциклопропена и 0,7 г (8,5 ммоль) смеси 1- и 2-метилциклопентадиенов (0,83:1) в 2 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  охлаждают до  $-20^\circ\text{C}$  и добавляют 0,008 г (0,02 ммоль)  $(\text{PhO})_3\text{P} \cdot \text{CuCl}$  [2]. По окончании реакции отгоняют избыток исходного циклопентадиена и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , к оставшейся реакционной массе добавляют пентан и фильтруют через силикагель для удаления катализатора. В результате последующей перегонки в вакууме получают 0,31 г смеси 2- и 3-метил-6-(2-циклопропилпропен-1-ил)бицикло[3.1.0]гексенов-2 и 2,7-дициклопропилоктатриена-2,4,6 в соотношении -2,3:1 (ГЖХ), из которой с помощью препаративной тонкослойной хроматографии выделяют 0,25 г целевого продукта (элюент - гексан,  $R_f = 0,41$ ) в виде смеси изомеров ( $E:Z = 1,2:1$ ).

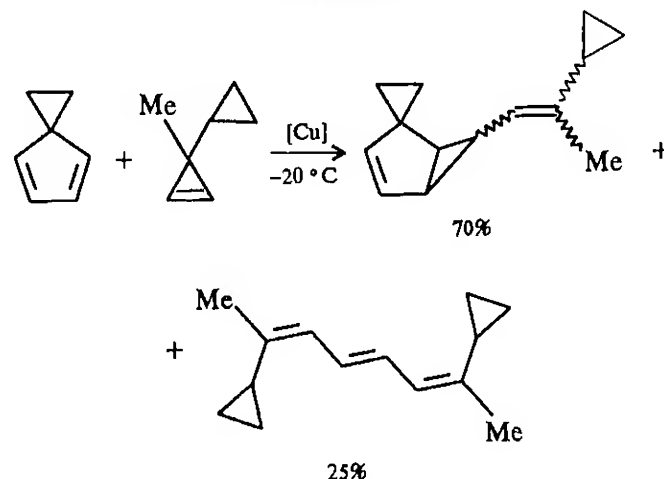
## Литература

1. Цветкова Н.М. Днсс. на соиск. ... канд. хим. наук. Москва, ИОХ РАН. 1986.
2. Nishizawa Y. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1961. V. 34. N 8. P. 1170 - 1178.

6-(2-ЦИКЛОПРОПИЛПРОПЕН-1-ИЛ)БИЦИКЛО[3.1.0]  
ГЕКС-3-ЕН-2-СПИРО-1'-ЦИКЛОПРОПАН

 $\text{C}_{14}\text{H}_{18}$  $M = 186,2962$ Т. кип.  $73-75^\circ\text{C}/1 \text{ мм рт. ст.}$  $n_D^{20} = 1,5303$  $d_4^{20} = 0,9739$ 

## Получение [1]



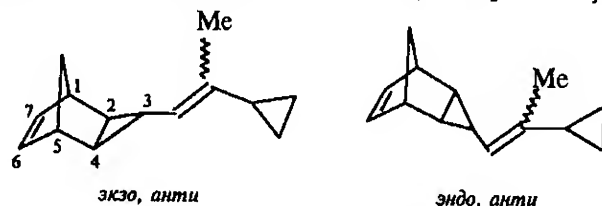
К раствору 1,86 г (20 ммоль) 3-метил-3-циклопропилциклопропена и 7,4 г (80 ммоль) спиро[2.4]гептадиена-4,6 [3] в 7 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при температуре  $-20^\circ\text{C}$  прибавляют 0,08 г (0,2 ммоль)  $(\text{PhO})_3\text{P} \cdot \text{CuCl}$  [2]. По окончании реакции, через 15 - 20 мин, отгоняют избыток спиро[2.4]гептадиена-4,6 и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; к оставшейся реакционной массе добавляют 25 мл пентана и фильтруют через силикагель для удаления катализатора. Очищенную реакционную массу перегоняют в вакууме, выделяя 2,6 г целевого продукта в виде смеси изомеров (*син* : *анти*  $\approx 9:1$ ;  $E:Z \approx 2:1$ ). Чистота выделенного продукта 96%. Соотношение *E*- и *Z*-изомеров определяли по интегральным интенсивностям сигналов протонов групп  $\text{CH}_3$ . Идентификацию *син*- и *анти*-изомеров проводили на основе анализа спектров ЯМР  $^1\text{H}$  высокого разрешения (250 МГц) с применением двойного резонанса.

Наряду с целевым продуктом при перегонке было выделено 0,5 г 2,7-дициклопропилоктатриена-2,4,6 (Т. кип.  $95-103^\circ\text{C}/1 \text{ мм рт. ст.}$ ,  $n_D^{20} = 1,5665$ ). При нагревании выделенной смеси *E*- и *Z*-изомеров целевого продукта происходит их изомеризация с преимущественным образованием термодинамически более стабильных *анти*-изомеров. Например, в стеклянную ампулу в атмосфере аргона помещают 0,2 г смеси *син*- и *анти*-изомеров ( $\approx 9:1$ ) в виде соответствующих *E*- и *Z*-изомеров ( $\approx 2:1$ ) и нагревают при  $220^\circ\text{C}$  в течение 30 мин (конверсия 90%). Затем микроперегонкой в вакууме выделяют 0,19 г бесцветной жидкости, содержащей 90% *анти*, *E*- и *Z*-изомеров и 10% *син*, *E*- и *Z*-изомеров.

## Литература

1. Цветкова Н.М. Дисс. на соиск. ... канд. хим. наук. Москва, ИОХ РАН. 1986.
2. Nishizawa Y. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1961. V. 34. N 8. P. 1170 – 1178.
3. Дьяченко А.И., Менчиков Л.Г., Нефедов О.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. №7. С. 1671.

### 3-(2-ЦИКЛОПРОПИЛПРОПЕН-1-ИЛ)ТРИЦИКЛО[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]ОКТЕН-6

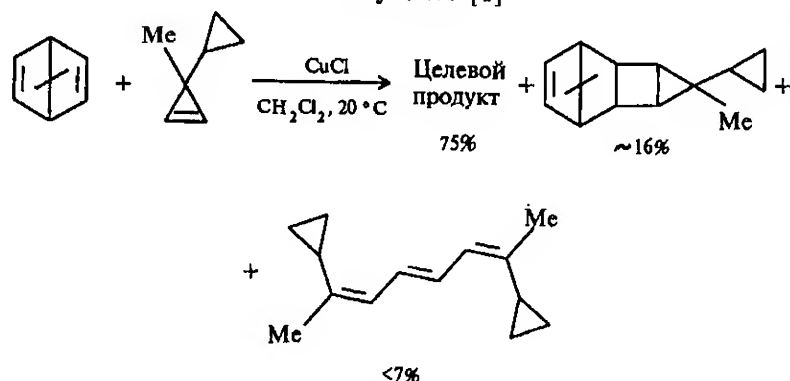


$C_{14}H_{18}$

$M = 186,2962$

$R_f = 0,57$

### Получение [1]



К раствору 0,47 г (5 ммоль) 3-метил-3-циклопропилциклопропена и 3,7 г (40 ммоль) норборнадиена в 2 мл  $CH_2Cl_2$  при 20 °С добавляют 0,005 г (0,05 ммоль) свежеприготовленной  $CuCl$ . По окончании реакции отгоняют избыток норборнадиена и  $CH_2Cl_2$ , к остатку приливают 10 мл пентана и фильтруют через силикагель. Перегонкой в вакууме получают 0,86 г смеси целевого продукта (75%), 4-метил-4-циклопропил-экзо,транс-тетрацикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,5</sup>]децена-8\* (16%) и 2,7-дициклопропилоктатриена-2,4,6 (5%), из которой с помощью препара-

\* См. 4-Метил-4-циклопропил-экзо,транс-тетрацикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,5</sup>]децен-8,  $C_{14}H_{18}$ , [C<sub>4</sub>].

тивной тонкослойной хроматографии (элюент гексан) выделяют целевой продукт ( $R_f = 0,57$ ) в виде смеси экзо,анти-Е- и Z-, эндо,анти-Е- и Z-изомеров в соотношении -8:4:2:1.

## Литература

1. Цветкова Н.М. Дисс. на соиск. ... канд. хим. наук. Москва, ИОХ РАН. 1986.

## Глава 2

### ЦИКЛОБУТАНЫ [C<sub>4</sub>]

#### ЦИКЛОБУТАН

$C_4H_8$

$M = 56,1072$

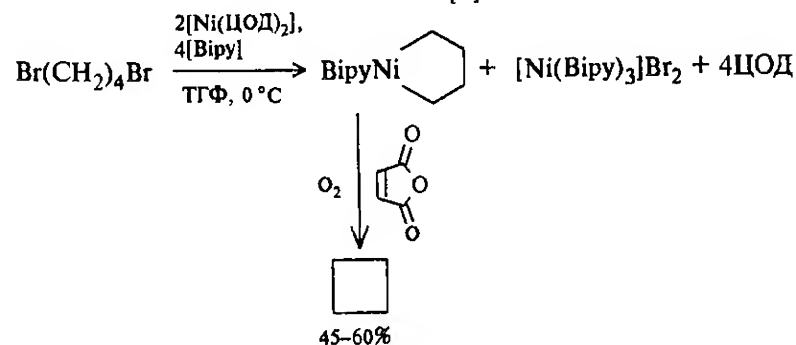
Т. кип. 11,2–11,4 °С

$n_D^{20} = 1,3752$  [3]

Газ при комнатной температуре, чрезвычайно горюч! Растворим в этаноле, ацетоне; нерастворим в воде.

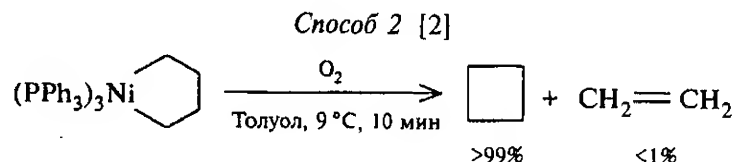
### Получение

#### Способ 1 [1]



В инертной атмосфере (азот) смешивают 0,55 г (2 ммоль) бис(1,5-циклооктадиен)никеля и 0,62 г (4 ммоль) 2,2-бипиридила в 10 мл абсолютного тетрагидрофурана. Смесь охлаждают до 0 °С и добавляют 0,22 г (1 ммоль) дибромбутана. Из раствора зеленого цвета, содержащего комплекс 2,2-бипиридилникелациклопентан, выпадает в осадок  $Ni(Bipy)_3Br_2$ , который отделяют фильтрованием. Из полученного концентрированного раствора комплекса в тетрагидрофуране *n*-гексаном

выделяют циклопентановый комплекс Ni в виде темно-зеленых кристаллов (растворяется в ТГФ, диметоксиэтаноле, умеренно в бензоле, эфире). Обработкой комплекса кислородом, а также высокоактивными олефинами (*n*-бензохинон, диметилфумарат, малеиновый ангидрид) выделяют целевой циклобутан с выходом 40–60% (на исходный дибромбутан).



### Получение трис(трифенилфосфин)тетраметиленикеля(II)

#### а) Из бис(трифенилфосфин)тетраметиленикеля(II)

К раствору в толуоле 5 г (7,8 ммоль) бис(трифенилфосфин)-тетраметиленикеля, охлажденному ниже  $-10^\circ\text{C}$ , медленно добавляют 4 г (5,6 ммоль) (избыток) трифенилфосфина. Через 2 ч ярко-желтый цвет раствора переходит в ярко-красный ( $t < 5^\circ\text{C}$ ). Полученный раствор охлаждают и оставляют на ночь при температуре сухого льда. Выпавшие кристаллы золотисто-коричневого цвета отфильтровывают и промывают несколько раз свежими порциями эфира. Соединение перекристаллизовывают при  $-50^\circ\text{C}$  из толуола, насыщенного при  $-60^\circ\text{C}$  трифенилфосфином. Полученное соединение сравнительно устойчиво при комнатной температуре, однако очень чувствительно к воздуху. После перекристаллизации выход составляет 67% (4,7 г). Т. пл.  $128\text{--}130^\circ\text{C}$ .

#### б) Из дихлоробис(трифенилфосфин)никеля(II)

Эфирный раствор 31 мл (6,4 моль) 1,4-дилитийбутана медленно добавляют к суспензии 2,5 г (3,8 ммоль) дихлоробис(трифенилфосфин)никеля(II) в 80 мл эфира при  $-50^\circ\text{C}$ . Затем температуру медленно самопроизвольно дают подняться до  $0^\circ\text{C}$  и поддерживают заданную температуру до полного растворения хлорида. Когда из желтого раствора начнет выпадать ярко-желтый осадок, к раствору медленно добавляют избыточное количество трифенилфосфина (3,0 г, 11,4 ммоль). Раствор быстро меняет цвет на коричневый, и начинает выпадать осадок желто-коричневого цвета ( $T_{\text{пл}} 128\text{--}130^\circ\text{C}$ ), который быстро отделяют фильтрованием, промывают несколько раз эфиром и перекристаллизовывают при  $-50^\circ\text{C}$  из толуола, насыщенного трифенилфосфином при  $-60^\circ\text{C}$ . Выход составляет 1,7 г (51%).

В сосуд емкостью 20 мл (типа Schlenk), снабженный вакуумным краном, помещают 2,0 мл раствора комплекса в толуоле, который охлаждают до  $-20^\circ\text{C}$ . Сосуд соединяют с вакуумной линией (0,002 мм рт. ст.) и проводят дегазацию в три цикла, каждый из которого включает замораживание и оттаивание. Затем температуру устанавливают  $9 \pm 1^\circ\text{C}$  и в течение 10 мин через вакуумированный раствор пропускают очищенный газообразный кислород. Затем образец замораживают и проводят дегазацию для удаления избытка кислорода. После полного разложения (10 мин) газы собирают дистилляцией в ловушку, охлаждаемую жидким азотом. После нагревания до комнатной температуры измеряют объемы выделяемых газообразных продуктов. Состав определяют с помощью ГХ. Целевой циклобутан получают с выходом практически 100%.

### Литература

1. Колхаун Х.М., Холтон Д., Томпсон Д., Твигг М. Новые пути органического синтеза. Практическое использование переходных металлов./Пер. с англ. М.: Химия, 1989. С. 101 (400 с.)
2. Takahashi S., Suzuki Y., Sonogashira K., Hagihara N.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976. № 20. P. 839.
3. Grubbs R.H., Miyashita A., Mei-In M., Liu, Burk P.L.//J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. № 11. P. 3863; Ibid. 1978. V. 100. № 8. P. 2418.
4. Dictionary of Organic Compounds. 5th Edition. V. 2./New York-London-Toronto: Chapman and Hall, 1982, p. 1340.

### *n*-БУТИЛЦИКЛОБУТАН (I)



$\text{C}_8\text{H}_{16}$

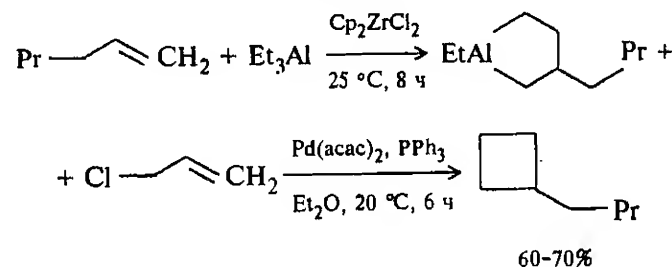
$M = 112,2144$

Т. кип.  $50^\circ\text{C}/40 \text{ мм рт. ст.}$

$n_D^{24} = 1,4128$  [1]

Бесцветная жидкость.

### Получение [1]





В стеклянный реактор емкостью 250 мл, снабженный термометром, обратным холодильником и затвором (трубка с  $\text{CaCl}_2$ ), установленный на магнитной мешалке, вносят при комнатной температуре в атмосфере аргона при перемешивании 0,07 г (0,24 ммоль)  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$  и 0,81 мл (12 ммоль) триэтилалюминия [концентрация 91,8% (масс.)]. Затем в реактор добавляют 1 мл (8 ммоль) гексена-1. Реакционную смесь перемешивают в течение 8 ч при комнатной температуре [1а]. Реакция сопровождается выделением эквимольного количества этана.

После охлаждения (ацетон/ $\text{CO}_2$ ) до 0 °C в реактор вносят 10 мл сухого этилового эфира, 0,121 г (0,4 ммоль)  $\text{Pd}(\text{асас})_2$ , 0,105 г (0,4 ммоль) трифенилфосфина и 2,94 мл (36 ммоль) аллилхлорида.

Температуру реакционной смеси постепенно (за 0,5 ч) доводят до комнатной, при этом наблюдается бурное выделение стехиометрических количеств пропилена и циклопропана (~5:1), образующихся под действием низковалентного комплекса палладия из аллилгалогенида.

Смесь перемешивают 6 ч, охлаждают до 0 °C и обрабатывают 10%-м раствором  $\text{HCl}$  (до полного растворения осадка). Затем проводят разделение водной и углеводородной части полученного раствора. Водную часть экстрагируют пентаном 30 мл×3. Углеводородную часть и экстракты объединяют и пропускают через слой (~5 см) оксида алюминия ( $\text{pH} = 5+6$ ). Растворитель упаривают на роторном испарителе. Дистилляцией остатка в вакууме (Т. кип. 83–84 °C/15 мм рт. ст.) получают целевой *n*-бутилциклобутан (0,7 г) с выходом 78% (на взятый в реакцию гексен-1) [16].

Аналогично (см. табл. 15) из соответствующих аллильных субстратов получают следующие циклические углеводороды.

Таблица 15

Выход продуктов реакции в зависимости от строения исходного субстрата

Исходный субстрат	Количество субстрата, мл (ммоль)	Продукт	Выход	
			г	%
$\text{C}_3\text{H}_{11}\text{CH}=\text{CH}_2$	1 (6,61)	II	0,64	69
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}=\text{CH}_2$	1 (4,86)	III	0,53	60
$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{CH}=\text{CH}_2$	1 (3,48)	IV	0,66	76

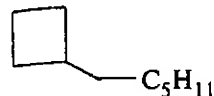
#### *n*-ГЕКСИЛЦИКЛОБУТАН (II)



$$M = 140,268$$

$$T. \text{ кип. } 83-84 \text{ }^\circ\text{C}/15 \text{ мм рт. ст.}$$

$$n_D^{20} = 1,4290 \text{ [1]}$$



Бесцветная жидкость.

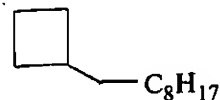
#### *n*-НОНИЛЦИКЛОБУТАН (III)



$$M = 182,3484$$

$$T. \text{ кип. } 81-82 \text{ }^\circ\text{C}/1 \text{ мм рт. ст.}$$

$$n_D^{22} = 1,4451 \text{ [1]}$$



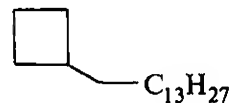
Бесцветная жидкость.

#### *n*-ТЕТРАДЕКАНИЛЦИКЛОБУТАН (IV)



$$M = 252,4824$$

$$T. \text{ кип. } 132 \text{ }^\circ\text{C}/1 \text{ мм рт. ст. [2]}$$



Бесцветная жидкость.

#### Литература

1. Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Золотарев А.П. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. а) № 1. С. 207; б) № 9. С. 2152.
2. Золотарев А.П. Дисс. на соиск. ...канд. хим. наук. Уфа. ИНК АН РБ. 1994.

#### ВИНИЛЦИКЛОБУТАН



$$M = 82,145$$

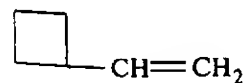
$$T. \text{ кип. } 68 \text{ }^\circ\text{C}/753 \text{ мм рт. ст. [2]}$$

$$68-68,5 \text{ }^\circ\text{C}/760 \text{ мм рт. ст. [3]}$$

$$n_D^{25} = 1,4210 \text{ [2]}$$

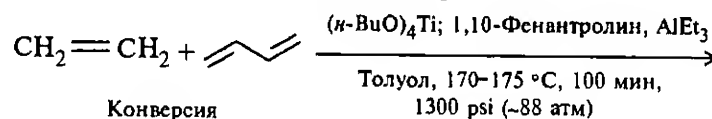
$$n_D^{20} = 1,4241 \text{ [3]}$$

$$d_4^{25} = 0,7467 \text{ [2]}$$

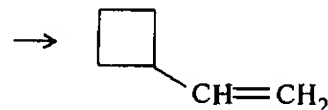


## Получение

### Способ 1 [1]



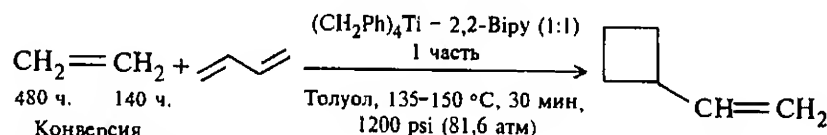
Конверсия  
22%      96%



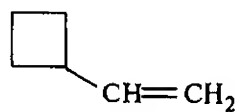
47%  
(на превращ. этилен)

Толуольный раствор (4,3 моль) бутадиена, 13,2 моль этилена, 0,045 моль  $(n\text{-BuO})_4\text{Ti}$ , 0,122 моль триэтилалюминия и 0,045 моль 1,10-фенантролина нагревают в инертной атмосфере в автоклаве при 170–175 °С в течение 100 мин. Максимальное давление в автоклаве 1300 psi. Конверсия бутадиена и этилена, согласно данным ГХ, составляет 96 и 22% соответственно. Полученная реакционная масса содержит 60,1% продуктов  $\text{C}_6$ , 1,6% бутенов, 18,6% ВЦГ, 14,9% олигомеров  $\text{C}_8 + \text{C}_{10}$  и 4,8% полимера. Олефиновая фракция  $\text{C}_6$  содержит 37,7% целевого винилциклобутана, а также 1,2% изомерного этилиденциклобутана, 46,6% *цис*-гексадиена-1,4; 2,9% составляют другие циклогексадиены, 1,4% – гексены из этилена и 10,2% – циклогексен. Винилциклобутан, а также *цис*-гексадиен-1,4 и этилиденциклобутан выделены и охарактеризованы с использованием масс-спектрометрии и ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ .

### Способ 2 [1]



480 ч.      140 ч.  
Конверсия  
20%      60-100%



74%

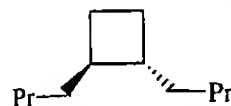
## Литература

1. Cannell L.J.//J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. № 19. P. 6867; Pat. US 3 3692854 (1972). С.А. 1972. V. 77. № 21, 139468; Ann. N. Y. Ac. Sci. 1973. V. 214, p. 143. С. А. 1973. V. 79. № 13, 78190n.

2. Overberger C.G., Kaye H., Walsh G.//J. Polym. Sci. Pt. A. 1964. V. 2. № 2. P. 755.
3. Vogel E., Müller K.//Justus Liebigs Ann. Chem. 1958. Bd. 615. № 1-3. S. 29.

## транс-1,2-ДИБУТИЛЦИКЛОБУТАН (I)

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$



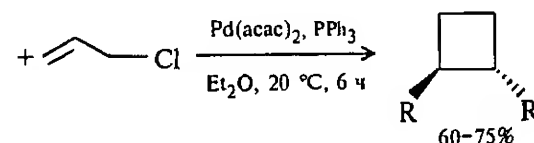
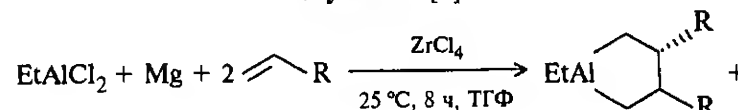
$M \approx 168,3216$

Т. кип. 65–67 °С/4 мм рт. ст. [1, 2]

Бесцветная жидкость.

ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 750, 1080, 1120, 1390, 1470, 2870, 2940, 2970.  
Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.,  $\text{CDCl}_3$ , 100 МГц): 0,88 т (6H,  $\text{CH}_3$ ); 1,11–2,30 м (18H, CH,  $\text{CH}_2$ ) [1, 2].

## Получение [3]



60–75%

R = Bu (I),  $\text{C}_5\text{H}_{11}$  (II),  $\text{Me}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2$  (III),  $\text{PhCH}_2$  (IV), циклогексен-3-ил (V)

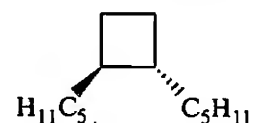
В стеклянный реактор емкостью 250 мл, снабженный термометром, обратным холодильником, затвором (трубка с  $\text{CaCl}_2$ ) и магнитной мешалкой, при  $-5 \pm 0$  °С в атмосфере аргона при перемешивании вносят 10 мл абсолютного тетрагидрофурана, 0,3 г (1 ммоль)  $\text{ZrCl}_4$  и 2,54 г (20 ммоль) этилалюминийдихлорида. Затем в реактор добавляют аллильный субстрат (гексен-1, 3,92 г, 40 ммоль) и 0,48 г (20 ммоль) Mg (активированный порошок). Реакционную смесь перемешивают в течение 8 ч при комнатной температуре. Затем из реактора при слабом нагревании ( $-40$  °С) в вакууме (1 мм рт. ст.) удаляют тетрагидрофуран, после чего добавляют абсолютный диэтиловый эфир (10 мл), 0,25 г (6,61 ммоль)  $\text{Pd(acac)}_2$ , 0,5 г (1,9 ммоль) трифенилфосфина и 5 мл (60 ммоль) аллилхлорида. Температуру реакционной смеси постепенно ( $-0,5$  ч) доводят до комнатной, при этом наблюдают бурное газовыделение эквимольных количеств пропилена.

Смесь перемешивают 6 ч, охлаждают до 0 °С (баня ацетон/ $\text{CO}_2$ ) и обрабатывают 10%-м раствором  $\text{HCl}$  (до полного

растворения осадка). Затем проводят разделение водной и углеводородной частей полученного раствора. Водную часть экстрагируют пентаном (30мл×3). Углеводородную часть и экстракты объединяют и пропускают через слой (~5 см) оксида алюминия (рН = 5-6). Растворитель упаривают на ротаторном испарителе. Дистилляцией остатка в вакууме (1 мм рт. ст.) получают целевой *транс*-1,2-дибутилциклобутан (I) с выходом 75%. Очистку продукта проводят с помощью препаративной ГЖХ (колонка 1200×3 мм, 5% SE-30, Хроматон N-AW, газ-носитель гелий, 0,7 атм).

Аналогично из соответствующих аллильных субстратов получают следующие циклические углеводороды.

***транс*-1,2-ДИ(н-ПЕНТИЛ)ЦИКЛОБУТАН (II)**



$C_{14}H_{28}$

$M = 196,3752$

Т. кип. 82-83 °C/2 мм рт. ст. [1, 2]

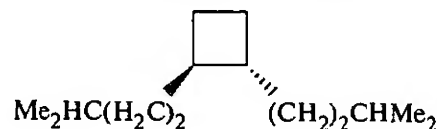
Бесцветная жидкость

ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 740, 280, 930, 1115, 1230, 1260, 1390, 1475, 2870, 2940, 2970.

Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м. д.,  $CDCl_3$ , 100 МГц): 0,93 т (6H,  $CH_3$ ), 1,18-2,16 м (22H, CH,  $CH_2$ ) [1, 2].

Выход 73%.

***транс*-1,2-ДИ(3-МЕТИЛБУТИЛ)ЦИКЛОБУТАН (III)**



$C_{14}H_{28}$

$M = 196,3752$

Т. кип. 73-74 °C/  
1 мм рт. ст. [1, 2]

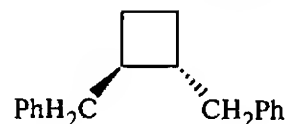
Бесцветная жидкость

ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 930, 1365, 1395, 1480, 2880, 2930, 2970.

Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м. д.,  $CDCl_3$ ): 0,86 д (12H,  $CH_3$ ); 1,02-2,25 м (16H, CH,  $CH_2$ ) [1, 2].

Выход 69%.

***транс*-1,2-ДИБЕНЗИЛЦИКЛОБУТАН (IV)**



$C_{18}H_{20}$

$M = 236,356$

$R_f = 0,47$  (гексан - ацетон,  
10:3, Силуфол) [1, 2]

ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 750, 930, 1495, 1460, 1500, 1605, 1650, 2955, 3040.  
Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м. д.,  $CDCl_3$ , 100 МГц): 1,47-1,96 м (6H, CH,  $CH_2$ ); 2,50-2,60 м (4H,  $CH_2$ -Ph); 7,00-7,40 м (10H, Ph) [1, 2].

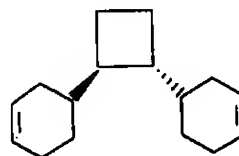
Время реакции (1 стадия) 40 ч. Выход 60%.

***транс*-1,2-ДИ(ЦИКЛОГЕКСЕН-3-ИЛ) ЦИКЛОБУТАН (IV)**

$C_{16}H_{24}$

$M = 216,3656$

Т. кип. 108-110 °C/1 мм рт. ст. [1, 2]



ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 640, 720, 905, 1440, 1670, 2960, 3020.

Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м. д.,  $CDCl_3$ , 100 МГц): 1,00-2,20 м (20H, CH,  $CH_2$ ); 5,65 м (4H, CH=CH).

Время реакции (1 стадия) 40 ч. Выход 62%.

**Литература**

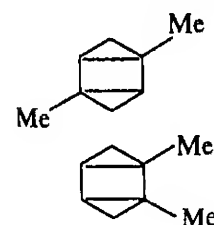
1. Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Азгалиев М.Н. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1994. № 2. С. 273.
2. Dzhemilev U.M., Ibragimov A.G., Azhgaliev M.N. e.a. // Russian Chemical Bulletin. 1994. V. 43. № 2. Р. 252.
3. Золотарев А.П. Дисс. на соиск. ...канд. хим. наук. Уфа. ИНК АН РБ 1994.

**1,2(4)-ДИМЕТИЛТРИЦИКЛО[3.2.0.0<sup>2,4</sup>]ГЕКСАН**

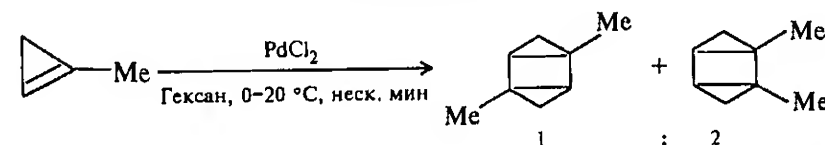
$C_8H_{12}$

$M = 108,1828$

Т. кип. 87-91 °C



**Получение [1]**



В стеклянную тонкостенную трубку (Carius) помещают раствор 5 мг  $PdCl_2$  в 5 мл спектроскопически чистого гексана. После вакуумирования в трубку, охлажденную до -30 °C, перегоняют 3 мл 1-метилциклопропена, после чего трубку запаивают в

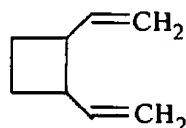
вакууме. По мере разогревания (в пределах комнатной температуры) содержимое перемешивают, вращая трубку с помощью механического привода. (Вследствие бурной экзотермической реакции, которая заканчивается за несколько минут до 0 °С, в отсутствие встряхивания или перемешивания трубка часто взрывается при комнатной температуре и выше из-за чрезмерного местного перегрева.)

По завершении реакции (несколько минут, 0–20 °С) трубку охлаждают (–10 °С) и затем вскрывают. Полученную суспензию центрифугируют. Прозрачный раствор перегоняют при уменьшенном давлении для удаления растворителя, а также Pd-содержащих остатков. Дистиллят затем подвергают быстрой ректификации на колонке с вращающейся лентой. Получают 0,55 г целевого диметилтрицикло[3.2.0.0<sup>2,4</sup>]гексана в виде смеси 1,2- и 1,4-изомеров в соотношении 2:1 (согласно ЯМР <sup>1</sup>H и данным пиролиза полученного продукта при 250 °С).

#### Литература

1. Weigert F.J., Baird R.L., Shapley J.R.//J. Am. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 22. P. 6630.

#### цис-1,2-ДИВИНИЛЦИКЛОБУТАН



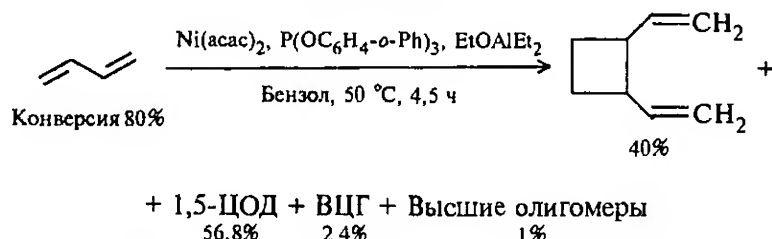
**C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>**

*M* = 108,1828

Т. кип. 8 °С/9 мм рт. ст.

*n*<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4562 [1]

#### Получение [1]



В 80 мл бензола растворяют 8,76 г (34,1 ммоль) Ni(acac)<sub>2</sub> и 18,4 г (34,1 ммоль) P(OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*o*-Ph)<sub>3</sub>. Затем в образующуюся смесь впускают 10–20 г бутадиена. Смесь охлаждают до 10–15 °С и при заданной температуре (при перемешивании, по каплям!) добавляют 9 г (69 ммоль) EtOAlEt<sub>2</sub>. [Осторожно. Разогревание. Вспенивание!] Через полчаса раствор приобретает красно-

оранжевый цвет, что свидетельствует о готовности катализатора. [Для приготовления катализатора можно успешно использовать 3,4 г (17,1 ммоль) Al(*изо*-Bu)<sub>3</sub> при 0 °С.]

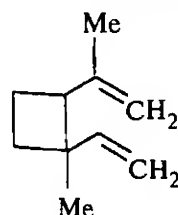
100 г приготовленного катализатора и 1500 г бутадиена смешивают в стеклянном калиброванном автоклаве вместимостью 2,8 л; при этом объем реакционной смеси составляет 2350 см<sup>3</sup>. Смесь нагревают до 50 °С. Через 15 мин ее объем увеличивается на 100 см<sup>3</sup>. Через 4,5 ч Δ*V* составляет 530 см<sup>3</sup> (22,5%).

Смесь охлаждают до +10 °С и медленно передавливают в аппаратуру, нагретую предварительно до 40 °С и вакуумированную до 10<sup>–1</sup>–10<sup>–2</sup> мм рт. ст., для быстрого отделения продуктов реакции от катализатора перегонкой реакционной массы и предотвращения таким образом дальнейшей возможной изомеризации 1,2-дивинилциклобутана в циклооктадиен-1,5. Остаток (катализатор) возвращают в каталитический цикл еще 3 раза, добавляя каждый раз 1600 г бутадиена, конверсия которого в целом составляет 80–85%. [После 4-го цикла катализатор сохраняет 90% своей первоначальной активности.] По данным ГЖХ, первая порция смеси продуктов (1214 г) содержит 483 г (39,8%) 1,2-дивинилциклобутана, 29 г (2,4%) ВЦГ, 690 г (56,8%) 1,5-ЦОД и 12 г (1%) высших олигомеров. Из четырех объединенных вместе порций смеси продуктов (5 кг) образуется 1870 г (37% на прореагировавший бутадиен) цис-1,2-дивинилциклобутана, полученного перегонкой при 8 °С/9 мм рт. ст. Конверсия бутадиена составляет 80%.

#### Литература

1. Brenner W., Heimbach P., Hey H. e. a.//Justus Liebigs Ann. Chem. 1969. Bd. 727. S. 161.

#### 1-МЕТИЛ-1-ВИНИЛ-2-ИЗОПРОПЕНИЛЦИКЛОБУТАН

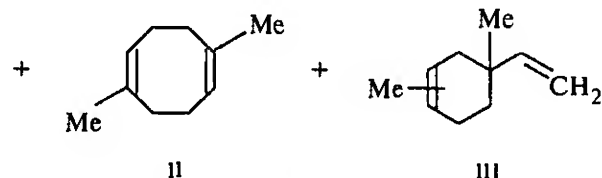
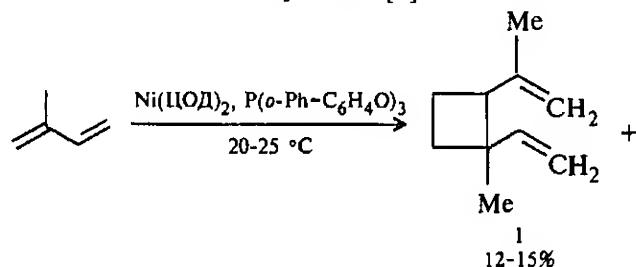


**C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>**

*M* = 136,2364

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м. д.): 1,25 с (3H, метил); 1,56 с (3H, изопропенилметил); ~1,6–2,5 м (4H, циклобутил); 2,27 т (1H, аллил); 4,55–5,20 м (4H, терминал. метилен); 5,85–6,38 м (1H, винил).

# Получение [1]



В реакционный сосуд, снабженный пробкой для отбора проб, шприцем и магнитной мешалкой, в токе аргона помещают 0,3 г (1 моль) Ni (ЦОД)<sub>2</sub> и 0,5 г (1 моль) трис(2-бифенил)фосфита, затем в систему добавляют изопрен в мольном соотношении к никелю 70:1. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре до тех пор, пока ГЖХ-анализ не подтвердит максимальное образование 1-метил-1-винил-2-изопропенилциклобутана. По окончании реакции в систему добавляют 4 моль трифенилфосфита на 1 моль никеля. Смесь перемешивают 30 мин, затем фильтруют. Фильтрат перегоняют при 0 °С/100 мм рт. ст. в ловушку, охлаждаемую смесью ацетон/СО<sub>2</sub>.

После удаления основного количества остаточного изопрена давление в системе постепенно уменьшают, собирая последующие фракции. Перегонкой на колонке с вращающейся лентой из сырых дистиллятов получают фракцию, обогащенную целевым продуктом. Чистый продукт (*Неустойчив! При температурах выше комнатной изомеризуется в 1,5-диметилциклооктадиен-1,5*) выделяют с помощью препаративной ГЖХ (15% карбовакс 20М, 80–100 Хромосорб W, 65 °С). Выход составляет 12–15% (на превращенный изопрен). Наряду с циклобутаном в ходе реакции образуются 1,5-диметилциклооктадиен-1,5 и ВЦГ (III) с метильной группой в неопределенном положении.

## Литература

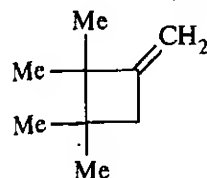
1. Billups W.E., Cross J.H., Smith C.V.//J. Am. Chem. Soc. 1973. V. 95. № 10. P. 3438.

# 1,1,2,2-ТЕТРАМЕТИЛ-3-МЕТИЛЕНЦИКЛОБУТАН

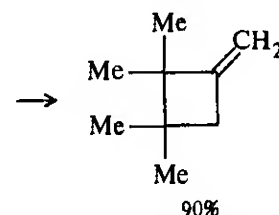
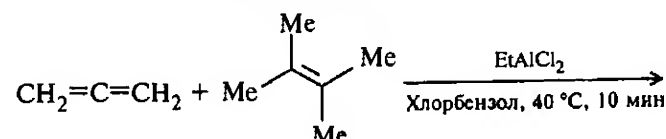
C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>

M = 124,2254

T. кип. 118 °С



## Получение [1]



Хлорбензол в атмосфере аргона при комнатной температуре насыщают алленом (из расчета 1 г в 20 мл). К полученному раствору добавляют эквимолярное количество 2,3-диметилбутена-2 и затем (осторожно!) этилалюминийдихлорид (4 M раствор в n-гексане) в соотношении к алкену 1:50. В ходе экзотермической реакции температуру поддерживают ниже 40 °С.

Через 10 мин реакционную массу встряхивают с небольшим количеством воды для разрушения катализатора. Жидкую часть полученной смеси отделяют от выпавшего осадка декантацией, сушат над безводным сульфатом магния. Фракционной дистилляцией получают целевой продукт с выходом 90%.

## Литература

1. Lukas J.H., Kouwenhoven A.P., Baardman F.//Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1975. V. 14. № 10. P. 709.

## 1,2-ДИМЕТИЛЕНЦИКЛОБУТАН (I) 1,3-ДИМЕТИЛЕНЦИКЛОБУТАН (II)

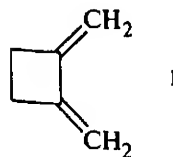
C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>

M = 80,1292

T. кип. 74 °С [1]

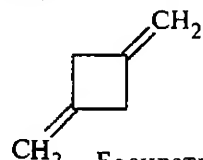
73 °С [2]

n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4690 [1]



Бесцветная едкая жидкость.

ИК-Спектр (I, газ. фаза;  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3120 ( $\text{C}=\text{CH}$ ), 3280 ( $\text{CH}$ ), 1670 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 880 ( $=\text{CH}_2$ ) [3].



II

Т. кип. 69 °С [1]

68 °С/742 мм рт. ст. [2]

$n_D^{20} = 1,4485$

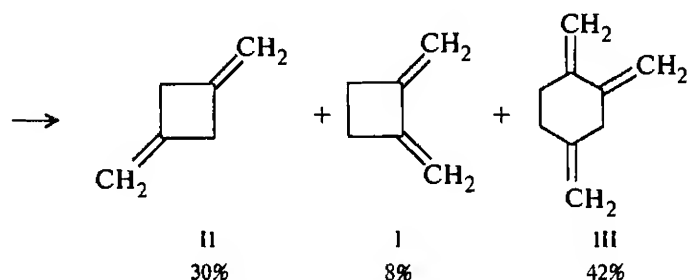
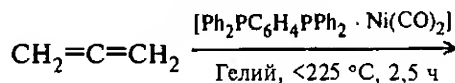
Бесцветная жидкость.

ИК-Спектр (II, газ. фаза;  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3040 ( $=\text{CH}$ ), 2920 ( $\text{CH}$ ), 1660 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 880 ( $=\text{CH}_2$ ).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (II,  $\delta$ , м. д.): 3,27 м (4H,  $J = 2,5$  Гц,  $\text{CH}_2$ ), 4,85 м (4H,  $J = 2,5$  Гц,  $=\text{CH}_2$ ) [3].

Димеры легко полимеризуются на воздухе при комнатной температуре. Следует хранить в инертной атмосфере при -20 °С [4].

#### Получение [3]



#### Получение катализатора $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{NiO}_2\text{P}_2$ .

К раствору 22,3 г (0,05 моль) 1,4-бис(дифенилфосфин)бензола в 600 мл тетрагидрофурана добавляют 8,5 г (0,05 моль) карбонила никеля в 100 мл тетрагидрофурана при 25 °С. [Меры предосторожности работы с  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  см. [C12],  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$ , 1,6-Диметилциклододекатриен-1,5,9.] После начального бурного выделения CO реакцию заканчивают, нагревая смесь в течение 1 ч при 65 °С. Общее количество выделившегося CO составляет 0,10 моль. Комплекс  $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{NiO}_2\text{P}_2$  (катализатор) получается в виде белого порошкообразного твердого вещества, который отделяют фильтрованием. Выход составляет 25,4 г (91%).

Газовую смесь аллен - азот (1:5) пропускают через трубку (Рутех, 450×25 мм), заполненную смесью 1 г катализатора и 40 мл силикагеля (30 меш), снабженную внутренней термопарой. Каталитическую подложку нагревают до 195 °С, а скорость

потока регулируют таким образом, чтобы температура внутри каталитической подложки была ниже 225 °С.

Через 2,5 ч собирают 11 г олигомеров аллена и около 14 г аллена, не вошедшего в реакцию. Осевшая на катализаторе смола (количество не определено) полностью дезактивирует его. Конверсия аллена 60%. Согласно ГХ (колонка, заполненная диметилсульфоном на очищенном кирпиче\*), полученная смесь соолигомеров содержит 8% 1,2-диметиленциклобутана (I), 30% 1,3-диметиленциклобутана (II) и 42% тримера (III) (в основном 1,2,4-триметиленциклогексан). Димеры выделены в индивидуальном виде с помощью препаративной ГХ и охарактеризованы методами ИК-спектроскопии и ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии.

#### Литература

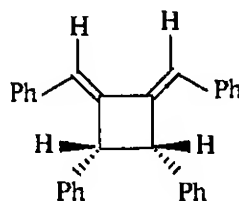
1. Wienstein B., Fenselau A.H. // J. Chem. Soc. (C). 1967. № 5. P. 368.
2. Caserio F.F., Parker S.H., Piccolini R. e. a. // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 20. P. 5507.
3. Hoover F.W., Lindsey R.V., Jr. // J. Org. Chem. 1969. V. 34. № 10. P. 3051.
4. Borden W.T., Reich I.L., Sharpe L.A. e. a. // J. Org. Chem. 1975. V. 40. № 17. P. 2438.

#### анти,цис-1,2-БИС(ФЕНИЛМЕТИЛЕН)-3,4-ДИФЕНИЛЦИКЛОБУТАН (ДИБЕНЗИЛИДЕНЦИКЛОБУТАН)

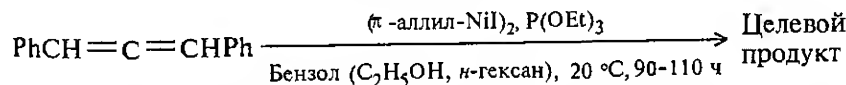
$\text{C}_{30}\text{H}_{24}$

$M = 384,5196$

Т. пл. 192–193 °С



#### Получение [1]



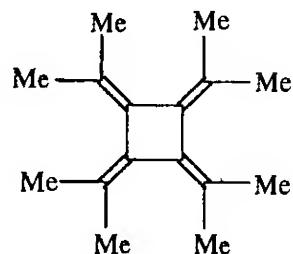
1,3-Дифенилпропадиен (25–30 ммоль) димеризуют в инертной среде в бензоле при 20 °С в течение 90–110 ч в присутствии  $(\pi\text{-аллил-NiI})_2$  (1 ммоль) и  $\text{P(OEt)}_3$  (2 ммоль). В качестве растворителя используют n-гексан или этанол. Получают целевой дибензилиденциклобутан стереоселективно.

#### Литература

1. Ingrosso G., Iqbal M., Rossi R., Porri L. // Chim. Ind. (Milan). 1973. V. 55. № 6. P. 540.

\*Можно использовать носитель Хроматон N-AW-DMCS (0,160–0,200 мм).

**ТЕТРАКИС(ИЗОПРОПИЛИДЕН)ЦИКЛОБУТАН  
[ОКТАМЕТИЛ[4]РАДИАЛЕН]**



$C_{16}H_{24}$

$M = 21,3656$

Т. возг. 60–80 °С (глубокий вакуум) [1]

155 °С [2]

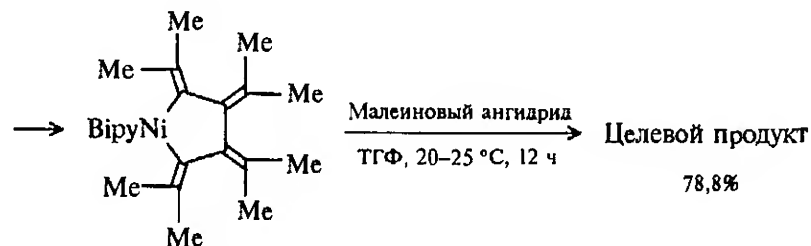
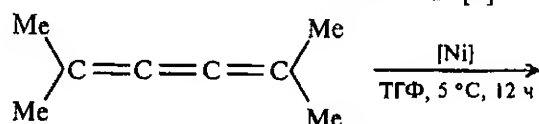
Бесцветные кристаллы [2]. Растворяются в гексане, циклогексане, бензоле, хлороформе, тетрагидрофуране.

УФ-Спектр (н-гексан;  $\lambda_{\text{макс}}$ , нм; [lgε]): 269 [4,62], плечо 259 [4,16], 280 [4,21], 340 [3,83] [1].

(циклогексан;  $\lambda_{\text{макс}}$ , нм; [lgε]): 272 [4,279], плечо 260 [4,176], 283 [4,230], 307 [3,857] [2].

**Получение**

Способ 1 [1]

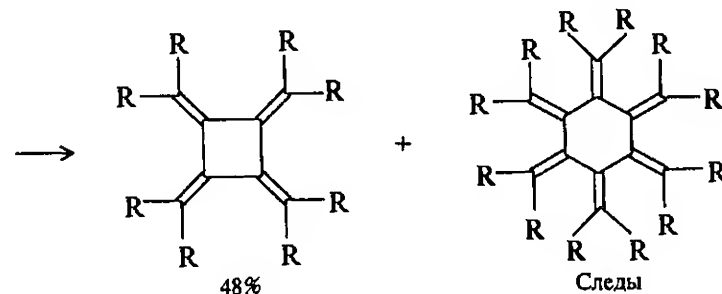
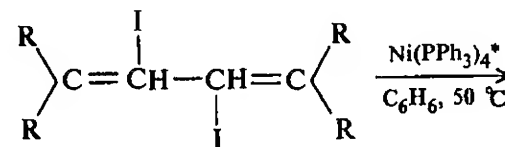


15,65 г (18,44 ммоль) (бипиридил) Ni (ЦОД) в 350 мл абсолютного тетрагидрофурана и 10,48 г (96,88 ммоль) 2,5-диметилгексатриена-2,3,4 в 150 мл тетрагидрофурана перемешивают под аргоном при 5 °С в течение 12 ч. Затем тетрагидрофуран упаривают. Остаток (40 мл) растворяют в 200 мл пентана и затем охлаждают до –78 °С. Выпавший осадок отделяют на фильтре и сушат. Выделяют 17,4 г (40,35 ммоль, 83,3%) бипиридинникелатетраизопротилденциклопентана.

Спектр ЯМР  $^{13}C$  (δ, м. д., [D<sub>8</sub>], ТГФ, 75,5 МГц, ТМС): 151,17; 150,52 с (C<sup>1</sup>, C<sup>2</sup>); 108,32 с (C<sup>3</sup>); 121,69 с (C<sup>4</sup>); 26,47 к (C<sup>5</sup>); 23,12; 22,40; 22,08 к (C<sup>6</sup>, C<sup>7</sup>, C<sup>8</sup>); 152,33 д (C<sup>9</sup>); 127,20; 121,84 д (C<sup>10</sup>, C<sup>12</sup>); 135,92 д (C<sup>11</sup>); 153,74 с (C<sup>13</sup>).

В раствор 2,11 г (4,89 ммоль) полученного никелациклопентана в 40 мл тетрагидрофурана под аргоном вносят 0,96 г (9,78 ммоль) твердого малеинового ангидрида. Раствор перемешивают 12 ч, затем удаляют тетрагидрофуран. Остаток экстрагируют пентаном. Раствор фильтруют. Фильтрат упаривают досуха. Получают 0,9 г (4,62 ммоль, 94%) сырого продукта. Возгонкой в высоком вакууме (60–80 °С) выделяют 0,75 г (3,47 ммоль, 78,8%) чистого октаметил[4]радиалена.

Способ 2 [2]



$R = CH_3$

Очищают продукт с помощью колоночной хроматографии на силикагеле.

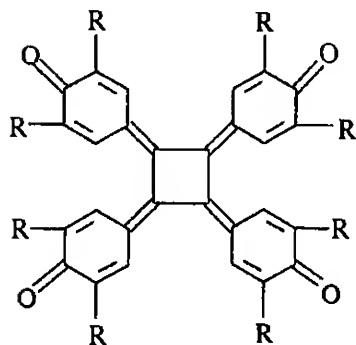
**Литература**

1. Stehling L., Wilke G. // Angew. Chem. 1985. Bd. 97. № 6. S. 505.
2. Lyoda M., Tanaka S., Nose M., Oda M. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983. № 19. P. 1058.

\*Получают *in situ* восстановлением  $Ni(PPh_3)_2Br_2$  (1 г-экв) цинком (10 г-экв) в присутствии трифенилфосфина (2 г-экв) в бензоле, ТГФ или ДМФА.

**ТЕТРАКИС(3,5-ДИ-*трет*-БУТИЛ-4-ОКСОЦИКЛОГЕКСАДИЕН-2,5-ИЛИДЕН-1)ЦИКЛОБУТАН**

[3,5-ДИ-*трет*-БУТИЛ-4-ОКСОЦИКЛОГЕКСА-2,5-ДИЕН[4]РАИАЛЕН, ТЕТРАХИНОЦИКЛОБУТАН]



$C_{60}H_{80}O_4$

$M = 865,2896$   
Т. пл. 267 °С [2]

$R = C(CH_3)_3 = \text{трет-Bu}$

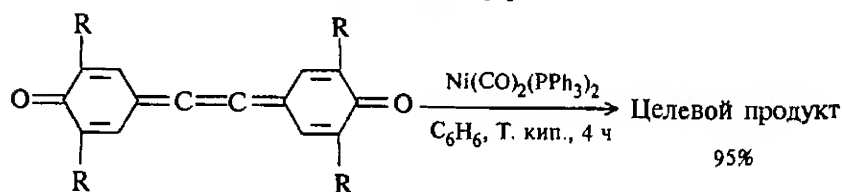
Твердое вещество пурпурного цвета. Растворяется в пентане, циклогексане, хлороформе.

ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ,  $CHCl_3$ ): 2950 (с), 2850 (с), 1630 (м, шир.), 1450 (с), 1357 (м, дуплет), 1260 (м), 1110 (м), 1018 (м), 915 (w, плечо), 910 (м), 865 (м).

Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м. д.,  $CDCl_3$ ): 1,33 (72H), 7,45 (8H).

УФ-Спектр ( $\lambda$ , нм; [lg $\epsilon$ ], циклогексан): 240 [4,07], 280 [4,03], 325 плечо [4,18], 371 плечо [4,82], 389 [4,87], 455 [4,03], 485 [4,28], 535 [4,48], 570 [4,50], 595 [4,35] [2].

**Получение [1]**



$R = \text{трет-Bu}$

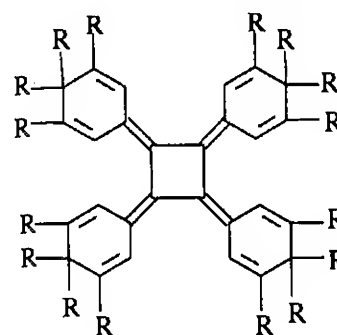
Нагревают 500 мг (1,7 ммоль) исходного дихиноэтилена и 5% (мол.)  $Ni(CO)_2(PPh_3)_2$  [3] в 125 мг абсолютного бензола с обратным холодильником 4 ч. Затем растворитель (большую часть) удаляют. Реакционную смесь хроматографируют, используя силикагель (50 г) и 20%-й раствор бензола в пентане в качестве элюента. Чистый целевой продукт (476 г, 95%) выделяют в виде твердого продукта пурпурного цвета. Полученные константы соответствуют литературным [2].

**Литература**

1. Hagelee L., West P., Calabrese J., Norman J. // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101. № 17. P. 4888.
2. Koster S.K., West R. // J. Org. Chem. 1975. V. 40. № 16. P. 2300.
3. Reppe W., Schweckendiek J. // Justus Liebigs Ann. Chem. 1948. J. 560. S. 104.

**ТЕТРАКИС(3,4,4,5-ТЕТРАМЕТИЛЦИКЛОГЕКСА-2,5-ДИЕН-1-ИЛИДЕН)ЦИКЛОБУТАН**

[3,4,4,5-ТЕТРАМЕТИЛЦИКЛОГЕКСА-2,5-ДИЕН[4]РАИАЛЕН]



$C_{44}H_{56}$

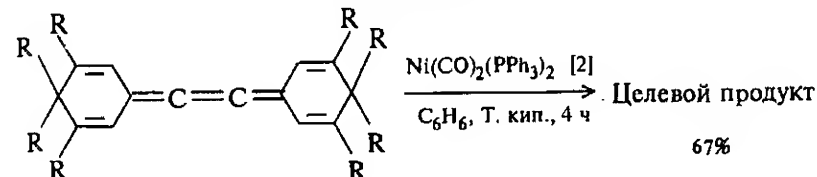
$M = 584,9264$   
Т. пл. 240–241 °С [1]

$R = CH_3$

Золотисто-желтые пластинки. Растворяются в бензоле, циклогексане.

УФ-Спектр ( $\lambda$ , нм; [lg $\epsilon$ ], циклогексан): 235 [4,10]; 273 [4,38]; 285 [4,41]; 323 [4,81].

**Получение [1]**



$R = CH_3$

К раствору 7,00 г (38,0 ммоль) (3,4,4,5-тетраметилциклогексадиен-2,5-илиден-1)хлорида в 40 мл тетрагидрофурана, 10 мл эфира и 10 мл гексана при 100 °С в атмосфере азота прикапывают 50 мл 0,9 н. раствора *втор*-BuLi в изопентане в течение 1,5 ч. После перемешивания при указанной температуре добавляют 5,50 г (38,0 ммоль) безводного хлорида серебра и оставляют на ночь при комнатной температуре. Затем фильтруют через 10 г  $Al_2O_3$  (нейтр.; pH = 6–7, степень активности 2), промывают дихлорметаном, обрабатывают активированным углем, упаривают на роторе. Получают оранжево-красную кристаллическую



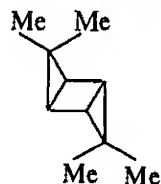
кашицу, из которой добавлением этилацетата с последующим охлаждением до  $-25^{\circ}\text{C}$  выделяют 2,2 г (40%) бутатриена [бис(3,4,4,5-тетраметилциклогексадиен-2,5-илиден-1)этена] в виде лимонно-желтых кристаллов с Т. пл.  $143^{\circ}\text{C}$ . Из этилацетатного маточного раствора после упаривания возвращается исходный хлорид (1,6 г).

Раствор 292 мг (1,00 ммоль) бутатриена и 64 мг (0,10 ммоль)  $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  в 70 мл безводного бензола кипятят под азотом 4 ч с обратным холодильником. При этом сначала оранжево-желтый раствор за 30 мин окрашивается в темно-красный. После удаления растворителя на роторе остаток растворяют в дихлорметане и 20 мин перемешивают при комнатной температуре с активированным углем. Фильтруют (от угля), упаривают растворитель и полученное светло-красное вещество растворяют в горячем бензоле. После охлаждения из раствора выпадает целевой продукт в форме золотисто-желтых правильных пластинок. После добавления *n*-гексана выпадение кристаллов завершается. Получают 195 мг (65%) продукта с Т. пл.  $240\text{--}241^{\circ}\text{C}$ .

#### Литература

1. Hagenbruch B., Hesse K., Hünig S., Klug G. // Justus Liebigs Ann. Chem. 1981. J. 1981. H. 2. S. 256.
2. Reppe W., Schweckendiek J. // Ibid. 1948. J. 560. S. 104.

#### 3,3,6,6-ТЕТРАМЕТИЛ-транс-ТРИЦИКЛО[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]ГЕКСАН



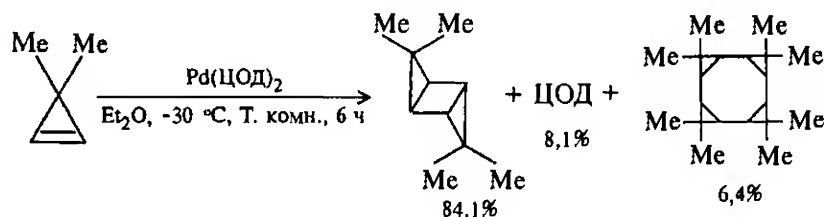
$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$

$M = 136,2364$

Т. кип.  $41^{\circ}\text{C}/12\text{ мм рт. ст.}$  [1]

#### Получение

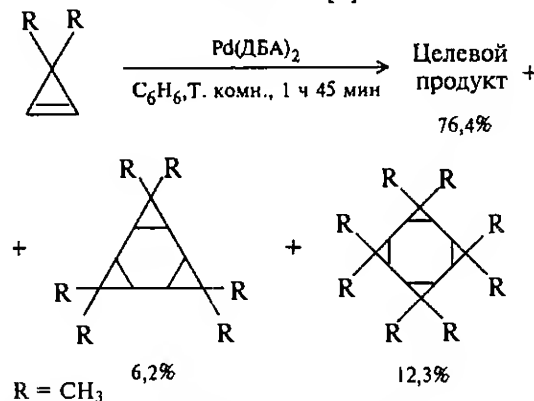
##### Способ 1 [1]



**Получение катализатора  $\text{Pd}(\text{ЦОД})_2$ .** В атмосфере аргона перемешивают (взмучивают) 0,59 г (2,1 ммоль)  $\text{Pd}(\text{ЦОД})\text{Cl}_2$  с 30 мл абсолютного эфира, добавляют 6 мл ЦОД и в суспензию при охлаждении ( $-40^{\circ}\text{C}$ ) вводят этилен. В течение 1 ч прикапывают раствор 0,25 г (2,1 ммоль) дилитийциклооктатетраенида в 30 мл диэтилового эфира. При этом продолжают пропускать этилен через раствор. Смесь оставляют на ночь для полного выпадения образующегося  $\text{LiCl}$ . Раствор при  $-40^{\circ}\text{C}$  в атмосфере этилена отфильтровывают от  $\text{LiCl}$ . Получают около 6,5 мл желтого раствора  $\text{Pd}(\text{ЦОД})_2$  с избытком циклооктадиена.

Разбавляют при  $-30^{\circ}\text{C}$  10 мл приготовленного желтого раствора катализатора (0,3 ммоль)  $\text{Pd}(\text{ЦОД})_2$  в 10 мл диэтилового эфира и в течение 1 ч при указанной температуре прикапывают 8,0 г (0,118 моль) 3,3-диметилциклопропена. При этом реакционная масса нагревается до  $-28^{\circ}\text{C}$  (температура раствора). С окончанием прикапывания раствор в течение 3 ч нагревается самопроизвольно до комнатной температуры, после чего перемешивают при указанной температуре еще 2 ч. При последующей перегонке при температуре до  $25^{\circ}\text{C}/0,1\text{ мм рт. ст.}$  получают 15,4 г бесцветной жидкости, которая, согласно ГХ, содержит 45% эфира, 43,8% целевого 3,3,6,6-тетраметил-транс-трицикло[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]гексана (т. е. 6,73 г = 84,1%), а также 8,1% ЦОД. При  $150^{\circ}\text{C}/0,1\text{ мм рт. ст.}$  отгоняют 0,51 г (6,4%) смеси изомеров 3,3,6,6,9,9,12,12-октаметилпентацикло[9.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>.0<sup>8,10</sup>]додекана ( $[\text{C}_8]$ ,  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$ ,  $M = 272,5$ , прозрачные иглы из смеси пентан:бензол = 2:1, Т. пл.  $136^{\circ}\text{C}$ ); 1,8 г составляет твердый кубовый остаток.

##### Способ 2 [1]



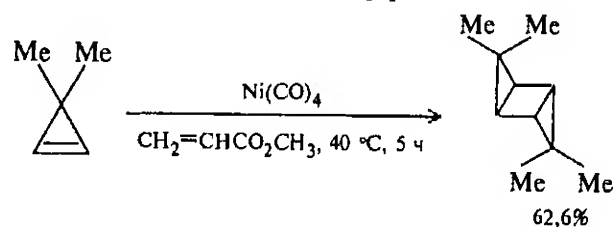
$\text{R} = \text{CH}_3$

К суспензии 0,77 г (1,34 ммоль)  $\text{Pd}(\text{ДБА})_2$  в 20 мл абсолютного бензола при  $-78^{\circ}\text{C}$  прикапывают в течение 45 мин 8 г

(0,118 моль) исходного 3,3-диметилциклопропена. Реакция экзотермическая, поэтому для поддержания температуры не выше 45 °С проводят водяное охлаждение. Винно-красный катализатор не изменяет своей окраски. С завершением прикапывания смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 1 ч.

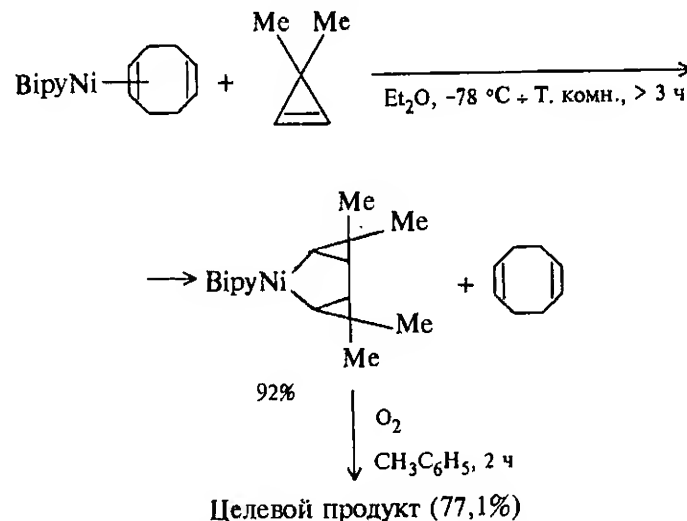
В результате последующей дистилляции получают 23,67 г бесцветной жидкости (при температурах до 25 °С/0,1 мм рт. ст.), которая, согласно ГХ, содержит 71,8% бензола, 25,8% целевого продукта (т. е. 6,1 г = 76,4%), а также 2,1% 3,3,6,6,9,9-гексаметилтетрацикло[6.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]нона (0,50 г = 6,2%). Из остатка (2,4 г) при 120 °С/0,1 мм рт. ст. выделяют 0,98 г (12,3%) смеси изомеров 3,3,6,6,9,9,12,12-октаметилпентацикло[9.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>.0<sup>8,10</sup>]додекана [C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>, M = 272,5, прозрачные иглы из смеси бензол:пентан = 1:2, Т. пл. 136 °С, 0,89 г (100% чист., ГХ)]. Остаточный темно-красный катализатор сохраняет свою активность для последующего каталитического цикла.

#### Способ 3 [2]



К 0,3 мл Ni(CO)<sub>4</sub> в 30 г метилакрилата при комнатной температуре прикапывают в атмосфере аргона раствор 16 г (0,23 моль) исходного 3,3-диметилциклопропена-1 в 19 г того же метилакрилата. При максимальном нагревании до 40 °С цвет раствора изменяется от бесцветного через красный в зеленый. После перемешивания при 40 °С в течение 5 ч смесь перегоняют. При температуре до 25 °С/12 мм рт. ст. получают 37,1 г бесцветной жидкости, которая содержит (ГХ) 90,2% метилакрилата и 8,9% целевого продукта (3,3 г = 20,6%). При температурах 30–50 °С/12 мм рт. ст. собирают фракцию (14,1 г), которая содержит (ГХ) метилакрилат (48,6%), целевой 3,3,6,6-тетраметил-транс-трицикло[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]гексан 47,3% (6,7 г = 42%), а также 1-карбометокси-цис(транс)-2-(2-метилпроп-1-енил)циклопропан 1,2 и 1,4%, соответственно (0,23 г = 0,7%); 11,7 г составляют кубовый остаток оливково-зеленого цвета.

#### Способ 4 [3]

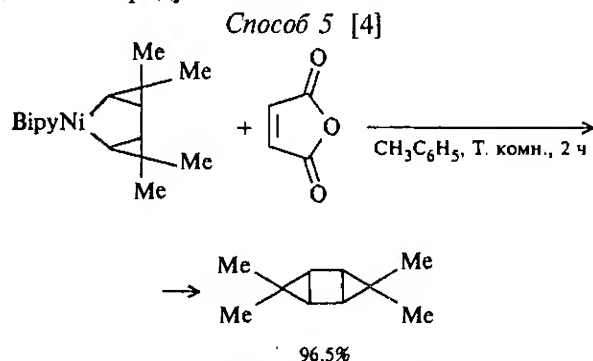


**Получение  $\alpha, \alpha'$ -бипиридил(1,5-циклооктадиен)никеля C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>Ni.** К смеси 16,3 г (59,1 ммоль) бис(1,5-циклооктадиен)никеля и 9,3 г (59,6 ммоль)  $\alpha, \alpha'$ -бипиридила добавляют 50 мл диэтилового эфира. Желтый цвет полученной суспензии быстро изменяется, переходя в глубокий фиолетовый. Затем суспензию встряхивают при 25 °С в течение 5 ч. Твердый продукт отделяют, промывают холодным диэтиловым эфиром (20 мл×2), сушат в вакууме (10<sup>-3</sup> мм рт. ст.). Получают 16,8 г (87,9%) мелкокристаллического комплекса темно-фиолетового цвета.

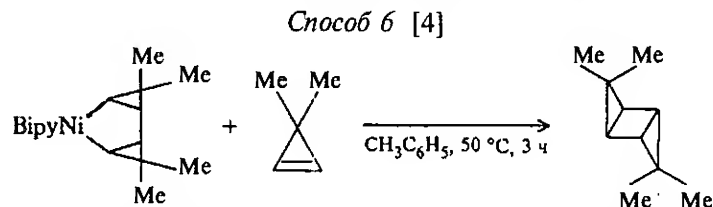
#### Получение $\alpha, \alpha'$ -бипиридил-5-никеля-3,3,7,7-тетраметил-транс-трицикло[4.1.0.0<sup>2,4</sup>]гептана, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>Ni

К фиолетовой суспензии 3,1 г (9,6 ммоль)  $\alpha, \alpha'$ -бипиридил(1,5-циклооктадиен)никеля в 10 мл абсолютного диэтилового эфира добавляют 4 мл (47 ммоль) 3,3-диметилциклопропена-1 при -78 °С. Смесь перемешивают до тех пор, пока температура самопроизвольно не поднимется до комнатной. При этом суспензия темнеет, а затем цвет ее становится темно-зеленым. После перемешивания при комнатной температуре в течение 1 ч суспензию охлаждают до -30 °С на 2 ч. Затем твердый продукт отделяют, промывают холодным диэтиловым эфиром (5 мл×3) и сушат в вакууме (10<sup>-3</sup> мм рт. ст.) при 25 °С. Получают 3,1 г кристаллического темно-зеленого никеля-комплекса с выходом 92%.

Колбу, содержащую 1,06 г (3,02 ммоль) темно-зеленой суспензии никела-комплекса в 4 мл абсолютного толуола, частично эвакуируют и затем заполняют кислородом. Возникает легкая экзотермическая реакция, при этом цвет раствора меняется до темно-коричневого. Через 2 ч 5,37 г летучих продуктов собирают при  $-196^{\circ}\text{C}$  дистиляцией в вакууме ( $10^{-3}$  мм рт. ст.,  $25^{\circ}\text{C}$ ). Согласно ГХ, полученная фракция содержит 5,9% 3,3,6,6-тетраметил-*транс*-трицикло[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]гексана (выход 77,1%) и толуол (93,6%). Остается 0,9 г твердого коричневого кубового остатка. Фракционной дистиляцией получают чистый образец целевого продукта.



К смеси 0,81 г (2,3 ммоль) комплекса ( $\alpha, \alpha'$ -бипиридил-5-никела-3,3,7,7-тетраметил-*транс*-трицикло[4.1.0.0<sup>2,4</sup>]гептан) и 1,1 г (10,9 ммоль) малеинового ангидрида добавляют 2 мл толуола. Цвет раствора быстро меняется из зеленого в красно-коричневый, что сопровождается легким повышением температуры. Смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 2 ч, затем собирают летучие продукты (2,1 г) при  $-196^{\circ}\text{C}$  перегонкой в вакууме ( $10^{-3}$  мм рт. ст.,  $25^{\circ}\text{C}$ ). Дистиллят, согласно ГХ, содержит 85,2% толуола и 14,6% целевого продукта (т. е. 0,30 г = 96,5% в расчете на исходный никела-комплекс). Чистый продукт получают фракционированной дистиляцией с последующей препаративной ГХ (колонка 3 м, Силикон SF-96, Хромосорб, газ-носитель гелий, 75 мл/мин,  $100^{\circ}\text{C}$ ).



Темно-зеленый раствор 1,08 г (3,08 ммоль) никела-комплекса в 10 мл толуола помещают в автоклав. Последний охлаждают до

$-78^{\circ}\text{C}$  и добавляют 15 мл (176 ммоль) 3,3-диметилциклопропена. Смесь встряхивают 3 ч при  $50^{\circ}\text{C}$ , после чего автоклав открывают. Содержимое вымывают из автоклава в стеклянную колбу толуолом (5 мл $\times$ 3). Затем летучие продукты (31,1 г) собирают при  $-196^{\circ}\text{C}$  перегонкой в вакууме ( $25^{\circ}\text{C}/10^{-3}$  мм рт. ст.). Дистиллят содержит (ГХ) 16,1% исходного 3,3-диметилциклопропена (4,99 г = 73,4 ммоль), 79,2% толуола, 3,8% целевого продукта (1,17 г = 17,2 ммоль). Разделение и очистку продуктов проводят с помощью препаративной ГХ (колонка 3 м, Силикон SF-96, Хромосорб, газ-носитель гелий, 75 мл/мин,  $100^{\circ}\text{C}$ ).

Выход 3,3,6,6-тетраметил-*транс*-трицикло[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]гексана составляет 279% (в расчете на исходный никела-комплекс). Остается 2,3 г маслообразного остатка темно-зеленого цвета. К последнему добавляют 10 мл толуола и нагревают до  $90^{\circ}\text{C}$ . При охлаждении до  $-30^{\circ}\text{C}$  выпадают микрокристаллы, которые отфильтровывают, промывают пентаном и получают 0,42 г = 38,9% исходного никела-комплекса.

#### Литература

1. Binger P., McMeeking J., Schuchardt U. // Chem. Ber. 1980. Bd. 113. № 7. S. 2372.
2. Binger P., Brinkmann A. // Chem. Ber. 1978. Bd. 111. № 7. S. 2689.
3. Binger P., Doyle M.J., McMeeking J. e. a. // J. Organomet. Chem. 1977. V. 135. № 3. P. 405.
4. Binger P., Doyle M.J. // Ibid. 1978. V. 162. № 2. P. 195.
5. Peganova T.A., Petrovskii P.V., Isaeva L.S. e. a. // Ibid. 1985. V. 282. № 2. P. 283.

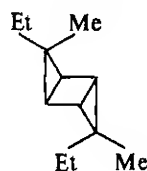
#### 3,6-ДИЭТИЛ-3,6-ДИМЕТИЛ-*транс*-ТРИЦИКЛО[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]ГЕКСАН

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}$

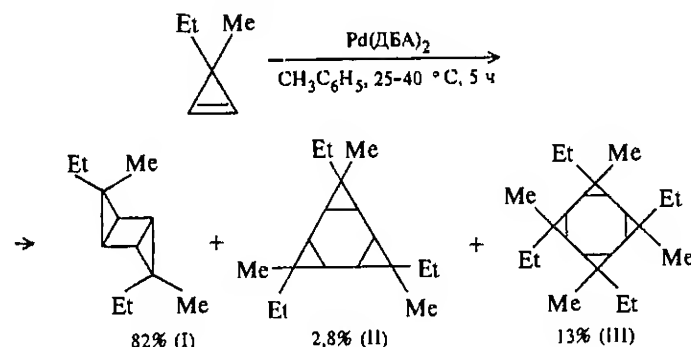
$M = 164,3$

Т. кип.  $64-66^{\circ}\text{C}/10$  мм рт. ст.

(смесь трех изомеров, ГХ)



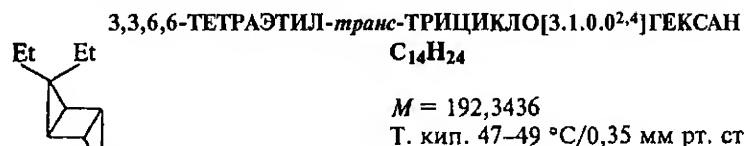
#### Получение [1]



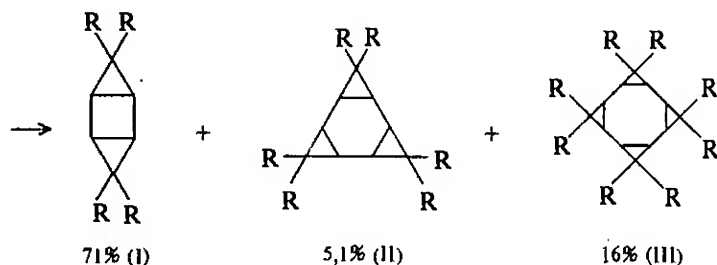
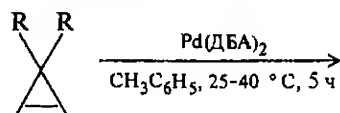
К раствору 0,68 г (0,1 ммоль) Pd(ДБА) в 20 мл абсолютного толуола при комнатной температуре при перемешивании в атмосфере аргона прикапывают 15 г (чистота 97,9%, т. е. 14,6 г (0,178 моль), исходного 3-этил-3-метилциклопропена. При этом раствор нагревается. При достижении температуры бани 40 °С (ее затем поддерживают водным охлаждением) смесь перемешивают еще 2 ч (внутренняя температура выше наружной на 3–4 °С). По окончании реакции отгоняют продукты реакции от катализатора. После отгонки толуола выделяют 12 г (82%) 3,6-диэтил-3,6-диметил-*транс*-трицикло[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]гексана (I) в виде смеси трех изомеров (ГХ) с Т. кип. 64–66 °С/10 мм рт. ст. В завершение отгоняют фракцию массой 2,6 г (бесцветная жидкость, Т. кип. до 70 °С/0,001 мм рт. ст.), которая содержит 0,10 г (4,4%) целевого продукта I, 0,40 г (2,8% на исходный циклопропен) 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметилтетрацикло[6.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]нонана (Т. кип. 40–55 °С/0,001 мм рт. ст., 4 изомера), а также 1,9 г (13% на исходный циклопропен) 3,6,9,12-тетраэтил-3,6,9,12-тетраметилпентацикло[9.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>8,10</sup>]додекана (15 изомеров).

#### Литература

1. Binger P., Schuchardt U. // Chem. Ber. 1981. Bd. 114. № 5. S. 1649.



#### Получение [1]



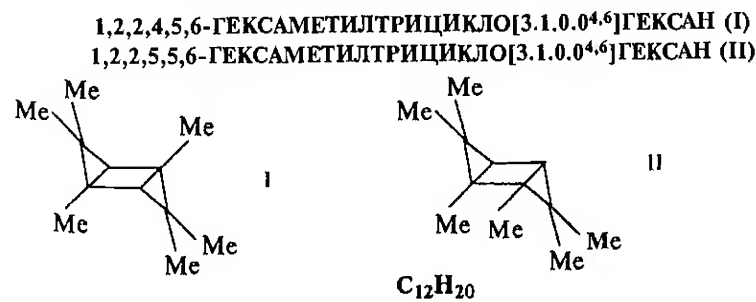
R = Et

К раствору 0,75 г (1,3 ммоль) Pd(ДБА) в 27 мл сухого толуола при перемешивании в токе тщательно очищенного аргона прикапывают за 3 ч 15,4 г (чистота 97,3%, т. е. 100%-го 15 г = 0,156 моль) 3,3-диэтилциклопропена-1. При этом раствор нагревается и становится темно-красным. При достижении температуры 40 °С, которую затем поддерживают водным охлаждением, смесь продолжают перемешивать еще 2 ч.

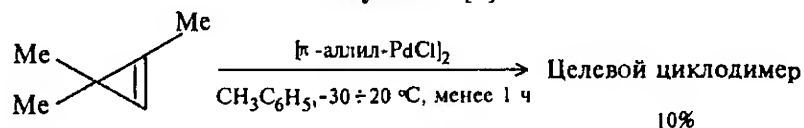
По окончании реакции отгоняют продукты реакции от катализатора. После отгонки толуола и последующей дистилляции получают 10,6 г (99,9% чистоты) целевого 3,3,6,6-тетраэтил-*транс*-трицикло[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]гексана (I) с выходом 71% (фракция 1), а также 3,2 г бесцветной жидкости (Т. кип. 150–190 °С/0,001 мм рт. ст., фракция 2), которая в приемнике частично кристаллизуется. Согласно ГХ, фракция 2 содержит 0,22 г (1,5% на исходный циклопропен) 3,3,6,6,9,9-гексаэтил-*транс*-тетрацикло[6.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]нонана (II) (Т. кип. 77–79 °С/0,001 мм рт. ст.), а также 16% 3,3,6,6,9,9,12,12-октаэтилпентацикло[9.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>.0<sup>8,10</sup>]додекана (III) ( $C_{28}H_{48}$ ,  $M = 384,7$  в виде двух изомеров: *анти,син,анти*- 1,5 г (10%) и *анти,анти,анти*- 0,89 г (6%). Темный твердый остаток составляет 1,1 г. Из высококипящей фракции (150–190 °С/0,001 мм рт. ст.) двукратной перекристаллизацией из диэтилового эфира при –78 °С получают кристаллы *анти,син,анти*-изомера (99,7% чистоты, Т. пл. 162–163 °С). Из фильтрата после удаления растворителя с последующей перекристаллизацией из смешанного растворителя (4 мл толуола + 10 мл пентана) при –78 °С получают 0,40 г *анти,анти,анти*-изомера (95,1% чистоты, ГХ). В смеси присутствует 4,9% *анти,син,анти*-изомера, Т. пл. смеси составляет 100–104 °С.

#### Литература

1. Binger P., Schuchardt U. // Chem. Ber. 1981. Bd. 114. N 5. P. 1649.



## Получение [1]

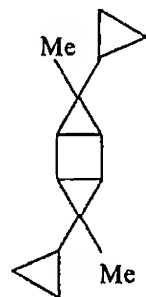


1,3-Триметилциклопропен-1 перегоняют в вакуумированную стеклянную тонкостенную трубку (Carius), охлажденную до  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , в которую предварительно помещают каталитическое количество  $[\pi\text{-аллил-PdCl}]_2$  в 5 мл абсолютного толуола. Затем трубку запаивают в вакууме. По мере разогревания, в пределах комнатной температуры, содержимое перемешивают, вращая трубку с помощью механического привода. [Вследствие бурной экзотермической реакции в отсутствие встряхивания или перемешивания трубка часто взрывается при комнатной температуре и выше из-за чрезмерного местного перегрева.]

По завершении реакции (менее, чем через 1 ч) трубку охлаждают до  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  и вскрывают. Растворитель удаляют быстрой ректификацией на колонке с вращающейся лентой. Остаток (целевой циклодимер) выделяют при  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  в количестве 100 мг (10%) с помощью препаративной газовой хроматографии в виде 1,2,2,4,5,5- и 1,2,2,5,5,6-изомеров в соотношении 1:1 (согласно ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии).

## Литература

1. Weigert F. J., Baird R. L., Shapley J. R. // J. Am. Chem. Soc. 1970. V. 92. N 22. P. 6630.
2. Stechl H.-H. // Chem. Ber. 1964. Bd. 97. N 9. S. 2681.

3,6-ДИМЕТИЛ-3,6-ДИЦИКЛОПРОПИЛТРИЦИКЛО[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]ГЕКСАН

$M = 188,312$

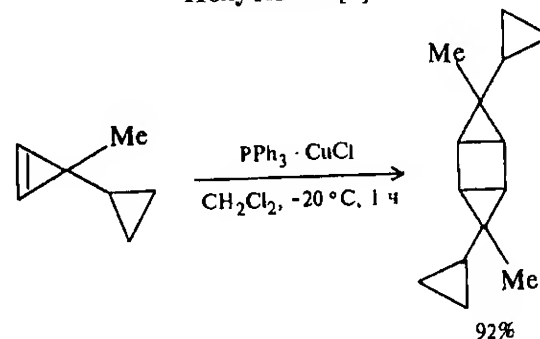
$T. \text{ кип. } 93\text{--}95\text{ }^{\circ}\text{C}/7 \text{ мм рт. ст.}$

$n_D^{20} = 1,5087$

[1]

$d_4^{20} = 0,9332$

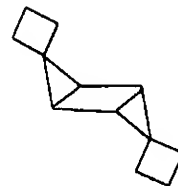
## Получение [1]



К раствору 0,94 г (10 ммоль) 3-метил-3-циклопропилциклопропена-1 в 8 мл метилхлорида при перемешивании в атмосфере аргона при  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  добавляют 0,018 г (0,05 ммоль) свежеприготовленного  $\text{PPh}_3 \cdot \text{CuCl}$ , после чего перемешивают смесь в течение 1 ч. По окончании реакции отгоняют  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , к оставшейся массе добавляют 25 мл пентана и фильтруют смесь через силикагель для удаления катализатора. Перегонкой в вакууме выделяют целевой 3,6-диметил-3,6-дициклопропилтрицикло[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]гексан (0,87 г = 92%) в виде смеси трех изомеров (на основании спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ) с разным расположением метильных групп в соотношении e,e:a,a:a,e ~ 3,5:1:4.

## Литература

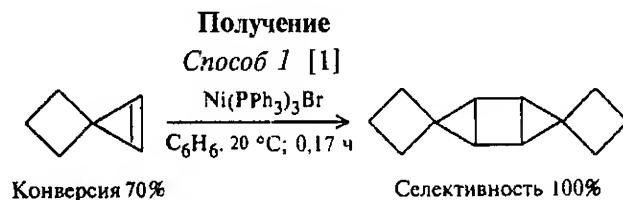
1. Цветкова Н. М. Дисс. на соиск. ... канд. хим. наук. Москва, ИОХ РАН. 1986.
- Томилов Ю. В., Бордаков В. Г., Долгий И. Е. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 7. С. 1534.

ЦИКЛОБУТАН-1-СПИРО-3'-ТРИЦИКЛО[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]ГЕКСАН-6'-СПИРО-1''-ЦИКЛОБУТАН  
[ДИСПИРО(ТРИЦИКЛО[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]ГЕКСАН -3,1''-6,1''-БИСЦИКЛОБУТАН)]

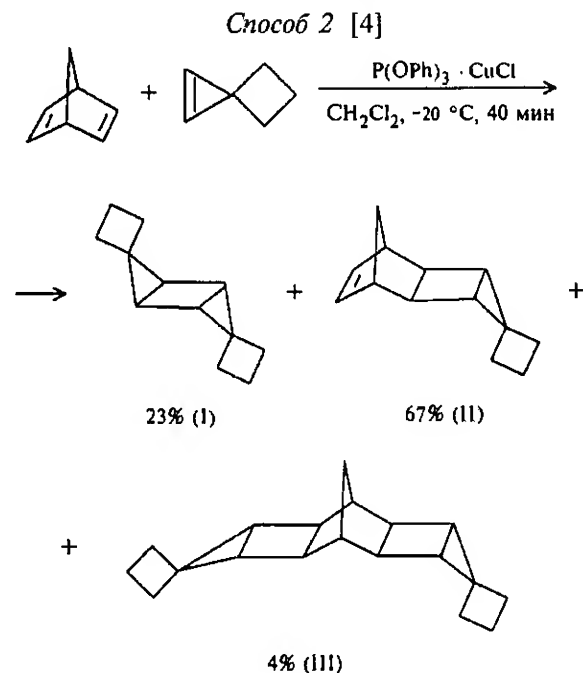
$M = 160,2584$

$T. \text{ пл. } 27,8\text{ }^{\circ}\text{C} [1]$

$T. \text{ кип. } 80\text{--}83\text{ }^{\circ}\text{C}/7 \text{ мм рт. ст. } [4]$



В термостатируемый стеклянный реактор, снабженный магнитной мешалкой, в атмосфере аргона помещают никелевый комплекс  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}$  (0,009 ммоль, 3,0 ммоль в бензоле), спиро[2,3]гексен-1 (5 мл, 0,3 М в бензоле), *n*-гексан (0,2 мл) в качестве внутреннего стандарта при выполнении ГЖХ. [Пробы берут через 30 мин от начала реакции и затем каждый час в течение всей реакции.] Циклобутан-1-спиро-3'-трицикло-[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]гексан-6'-спиро-1''-циклобутан после выделения из реакционной смеси [2,3] перекристаллизовывают из метанола, очищают возгонкой (1 мм рт. ст.). Селективность целевого продукта составляет 100% при конверсии исходного 70%.



К раствору 4,8 г (60 ммоль) спиро[2,3]гексена-1, 17 г (0,18 ммоль) норборнадиена в 10 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $-20^\circ\text{C}$  прибав-

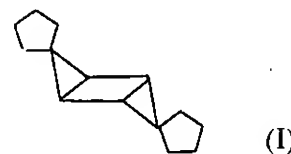
ляют 0,15 г  $\text{P(OPh)}_3 \cdot \text{CuCl}$  и перемешивают 40 мин. После обычной обработки перегонкой в вакууме выделяют 1 г (23%) целевого продукта I и 6,9 г (67%) продукта II (98% чист., Т. кип.  $62-63^\circ\text{C}/1\text{ мм рт. ст.}$ ,  $n_D^{20} = 1,5213$ ). Из кубового остатка с помощью препаративной ТСХ (силикагель, элюент – гексан : эфир = 7:1) выделяют 0,3 г (4%) продукта III в виде бесцветных кристаллов с Т. пл.  $114-115^\circ\text{C}$  (из ацетона).

### Литература

1. Фурман Д. Б., Рудашевская Т. Ю., Кудряшов А. В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 2. С. 345.
2. Peganova T. A., Petrovskii P. V., Isaeva L. S. e. a. // J. Organomet. Chem. 1985. V. 282. N 2. P. 283.
3. Брагин О. В., Волчков Н. В., Зотова С. В., Несмеянова О. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 1. С. 160.
4. Цветкова Н. М. Дисс. на соиск. ... канд. хим. наук. Москва. ИОХ РАН. 1986.
- Томилев Ю. В., Бордаков В. Г., Цветкова Н. М. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 7. С. 1534.

### ДИСПИРО(ЦИКЛОПЕНТАН-1,3'-транс-ТРИЦИКЛО-[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]ГЕКСАН-6,1''-ЦИКЛОПЕНТАН) (I)

### ТЕТРАСПИРО(ПЕНТАЦИКЛО[9.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>.0<sup>8,10</sup>]ДОДЕКАН-3,1':6,1'':9,1'''-ТЕТРАКИСЦИКЛОПЕНТАН) (II)



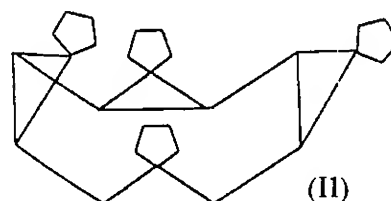
$\text{C}_{14}\text{H}_{20}$

$M = 188,312$

Т. кип.  $68-70^\circ\text{C}/0,001\text{ мм рт. ст.}$

Т. пл.  $48^\circ\text{C}$

Бесцветные кристаллы [1]



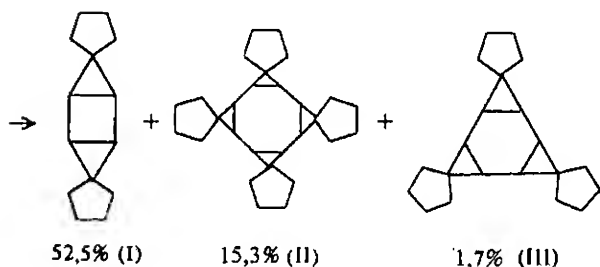
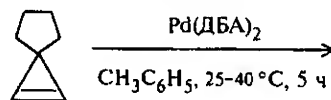
$\text{C}_{28}\text{H}_{40}$

$M = 376,624$

Т. пл.  $154^\circ\text{C}$

Бесцветные кристаллы [1]

## Получение [1]

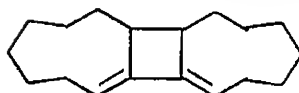


К раствору 0,58 г (0,97 ммоль)  $\text{Pd(DBA)}_2$  в 20 мл абсолютного толуола в токе тщательно осушенного аргона прикапывают за 3 ч 18,5 г (97,2% чистоты), т. е. 18 г (0,191 моль), 100%-го спиро[4.2]гептена-1. Раствор нагревается. При достижении температуры 40 °С, которую затем поддерживают водным охлаждением, смесь продолжают перемешивать еще 2 ч. По окончании реакции после дистилляции получают 8,5 г (99% чистоты, ГХ) целевого продукта I с выходом 47% в виде бесцветных кристаллов (Т. пл. 48 °С), а также 5 г смеси (Т. кип. 150–200 °С/0,001 мм рт. ст.), которая в приемнике частично кристаллизуется.

Согласно ГХ, фракция содержит 1,0 г (5,5%) продукта I, 2,75 г (15,3%) *анти,анти,анти*-изомера продукта II и 1,7% триспиро(тетрацикло[6.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]нонан-3,1':6,1'':9,1'''-трисциклопентана) III. Остаток составляет 6,7%. Из высококипящей фракции (150–200 °С/0,001 мм рт. ст.) двукратной перекристаллизацией из этилового эфира получают 1,4 г продукта II в виде бесцветных кристаллов с Т. пл. 154 °С.

## Литература

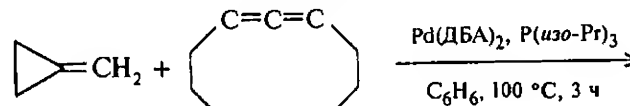
1. Binger P., Schuchardt U. // Chem. Ber. 1981. Bd. 114. N 5. S. 1649.

ТРИЦИКЛО[9.7.0.0<sup>2,10</sup>]ОКТАДЕКАДИЕН-2(3),18
 $\text{C}_{18}\text{H}_{28}$ 
 $M = 244,4192$ 

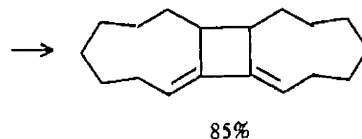
Т. пл. 68–77 °С

Бесцветные кристаллы.

## Получение [1]



Конверсия 39%



В стальной автоклав емкостью 200 мл при –78 °С в токе аргона помещают раствор 0,4 г (0,7 ммоль)  $\text{Pd(DBA)}_2$  и 0,11 г (0,7 ммоль)  $\text{P(iso-Pr)}_3$  в 10 мл бензола, а также 17,8 г (146 ммоль) циклононадиена-1,2 и 7,9 г (146 ммоль) метиленициклопропана. Автоклав герметизируют и встряхивают 3 ч при температуре 100 °С. Затем автоклав охлаждают. Содержимое автоклава (33,6 г темно-коричневого раствора) обрабатывают дистилляцией при пониженном давлении (вакуум). При температурах до 30 °С/0,001 мм рт. ст. получают 18,5 г бесцветной жидкости (фракция 1), которая содержит (ГХ) 10,8% возвращенного метиленициклопропана (2,0 г), 45,1% бензола, 7,0% 3-метиленспиро[2,4]гептана (т. е. 1,3 г = 16,4%) и 37,1% возвращенного исходного циклононадиена-1,2 (6,9 г). В интервале температур от 50 до 80 °С/0,001 мм рт. ст. отгоняют фракцию 2 – бесцветную жидкость, которая содержит (ГХ) 30,6% возвращенного исходного циклононадиена-1,2 (3,9 г), 7,8% 2-(2-метилпропен-2-ил)циклононадиена-1,3 ( $\text{C}_9$ ) (0,98 г = 9,6%), 1,3% 2-(2-метилпропен-1-ил)циклононадиена-1,3 (т. е. 0,16 г = 5,1%), 2% неидентифицированных продуктов. Целевой циклодимер – трицикло[9.7.0.0<sup>2,10</sup>]октадекадиен-2(3),18 составляет 47,1%, т. е. 6,0 г, в виде четырех изомеров. Твердый остаток – 1,6 г.

Из фракции 2 после многодневного стояния при комнатной температуре кристаллизуется целевой продукт (4,2 г) в виде бесцветных кристаллов с Т. пл. 68–77 °С. Общий выход циклодимера составляет 85% при конверсии исходного циклононадиена-1,2 39%.

## Литература

1. Binger P., Schuchardt U. // Chem. Ber. 1980. Bd. 113. N 3. S. 1063.

# ДИСПИРО[2.1.2.1]ОКТАН



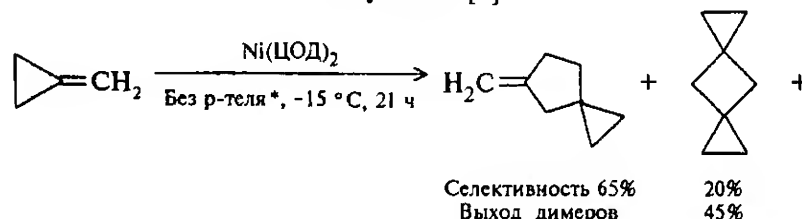
$C_8H_{12}$

$M = 108,1828$

ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3090 (CH), 1000.

Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м. д., 100 МГц): 7,80 с (4H), 9,55 с (8H).

## Получение [1]



+ Тримеры + Высшие олигомеры  
10% 45%

0,25 г (0,9 ммоль)  $Ni(ЦОД)_2$  обрабатывают метиленициклопропаном, добавляя последний по каплям при  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Темно-красный раствор перемешивают в инертной атмосфере 20 ч, после чего летучие компоненты (23,2 г) удаляют в вакууме (0,001 мм рт. ст., Т. бани<sub>макс</sub>  $120\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Полученная смесь содержит 45% димеров, 10% тримеров, а также высшие олигомеры (45%,  $M = 1100$ ). Остаток (темное вязкое масло) составляет 15,7 г. После фракционирования на колонке с вращающейся лентой получают три фракции:

**Фракция 1** (18,5 г, 46% на исходный метиленициклопропан,  $58\text{--}62\text{ }^\circ\text{C}/100\text{ мм рт. ст.}$ ) по данным ГХ содержит 5-метиленспиро[2,4]гептан (67%) и диспиро[2.1.2.1]октан (19%). Остаток (14%) составляют 15 неидентифицированных соединений.

**Фракция 2** (0,35 г,  $70\text{--}90\text{ }^\circ\text{C}/100\text{ мм рт. ст.}$ ) содержит 5,9% 5-метиленспиро[2,4]гептана, 57,3% ЦОД-1,5 и 17,1% соединений: формулы  $C_8H_{10}$  ( $M = 106$ , преимущественно 3-метилен-1-винил-1-циклопентен). Остаток (19,8%) составляют 16 неидентифицированных соединений.

**Фракция 3** (3,8 г,  $100\text{--}118\text{ }^\circ\text{C}/20\text{ мм рт. ст.}$ ) содержит на 96% олигомеры ( $M = 162$ ), представляющие смесь шести и более изомеров.

Выход целевого диспиро[2.1.2.1]октана составляет 20% (3,5 г) в расчете на массу фракций 1 и 2. Очистку и выделение инди-

видуального продукта проводят с помощью препаративной газовой хроматографии.

## Литература

1. Binger P. // Angew. Chem. 1972. Bd. 84. N 8. S. 352. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1972. V. 11. N 4. P. 309.

Колхаун Х. М., Холтон Д., Томпсон Д., Твигг М. Новые пути органического синтеза. Практическое использование переходных металлов/Пер. с англ. М.: Химия. 1989. С. 84. (400 с).

## 1-МЕТИЛЦИКЛОБУТЕН-1



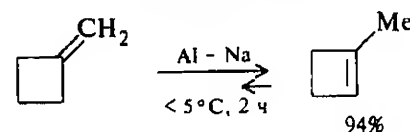
$C_5H_8$

$M = 68,1182$

Т. кип.  $37,3\text{ }^\circ\text{C}$

$n_D^{20} = 1,4081$

## Получение [1]



Алюминий (Alcoa, grade F-1, 100 меш) предварительно выдерживают при  $300\text{--}320\text{ }^\circ\text{C}$  в атмосфере азота в течение 24 ч, после чего немедленно используют (вводят в реакцию). В трехгорлую колбу, снабженную холодильником, капельной воронкой, механической мешалкой, имеющей на конце соединение с центробежным полуциркулярным насосом, помещают 12 г алюминия.

Систему заполняют азотом, алюминий нагревают до  $140\text{ }^\circ\text{C}$  и добавляют 2 г натрия. Перемешивание при  $140\text{ }^\circ\text{C}$  осуществляют 20 мин. Полученный катализатор черного цвета охлаждают до  $2\text{--}3\text{ }^\circ\text{C}$  на бане с ледяной водой. Затем добавляют 50 г метиленициклобутана (Т. кип.  $41,3\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1,4212$ , более 99,8% мол. ч.). (Важно использовать его свежеперегранным над натрием во избежание дезактивации катализатора.) Поток азота уменьшают до минимума и через холодильник пропускают ледяную воду. Перемешивание продолжают в течение 2 ч, поддерживая температуру ниже  $5\text{ }^\circ\text{C}$ .

В конце указанного периода поднимающуюся жидкость быстро декантируют в предварительно охлажденную колбу. Оставшийся продукт, частично адсорбированный на катализаторе, возвращают перегонкой при 100 мм рт. ст. в ловушку, охлаждаемую смесью ацетон – сухой лед. Получают целевой 1-

\* В качестве растворителя можно использовать пентан, бензол, диэтиловый эфир.



метилциклобутен-1 с выходом 94% (47 г, 86% чистоты). Фракционной дистилляцией на колонке получают продукт с чистотой > 99%.

### Литература

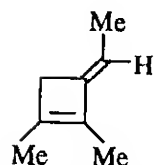
1. Shabtai J., Gil-Av E. // J. Org. Chem. 1963. V. 28. P. 2893.

### 1,2-ДИМЕТИЛ-3-ЭТИЛИДЕНЦИКЛОБУТЕН-1



$$M = 108,1828$$

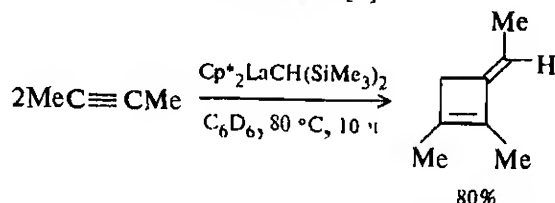
Т. кип. 38–40 °C/24 мм рт.ст.



Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м. д.,  $C_6D_6$ ): 4,96 к ( $^3J_{HH} = 6,6$  Гц, 1H,  $=C(H)CH_3$ ); 2,72 с (2H,  $CH_2$ ); 1,66 д ( $^3J_{HH} = 6,6$  Гц, 3H,  $=C(H)CH_3$ ); 1,61 с (3H,  $CH_3$ ); 1,51 с (3H,  $CH_3$ ).

Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $\delta$ , м. д.,  $C_6D_6$ ): 141,3 с; 140,4 с; 139,2 с; 102,5 д ( $^1J_{CH} = 153$  Гц,  $=CHCH_3$ ); 36,4 т ( $^1J_{CH} = 137$  Гц,  $CH_2$ ); 13,5 т ( $^1J_{CH} = 126$  Гц,  $CH_3$ ); 13,1 к ( $^1J_{CH} = 126$  Гц,  $CH_3$ ); 9,1 к ( $^1J_{CH} = 126$  Гц,  $CH_3$ ).

### Получение [1]



Каталитическая реакция  $Cr_2LaCH(SiMe_3)_2$  с избытком бутена-2 в соотношении 1:20 в инертной атмосфере в дейтеробензоле при 80 °C в течение 10 ч завершается образованием 1,2-диметил-3-этилиденциклобутена-1 с выходом 80%. Циклический димер отделяют от катализатора вакуумной дистилляцией при 25 °C/0,01 мм рт. ст. в виде раствора в дейтеробензоле (или бензоле). Попытки перегнать продукт при 38–40 °C/24 мм рт. ст. для получения чистого образца приводят к частичному разложению. Полученное соединение характеризуют ЯМР  $^1H$ , ЯМР  $^{13}C$ , а также масс-спектрометрией (точную геометрию определить не удалось).

Целевой продукт медленно разлагается на воздухе.

Следует хранить в инертной среде при температурах, близких к 0 °C.

\*Cr =  $\eta^5-C_5Me_5$  – кольцо.

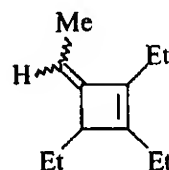
### Литература

1. Heeres H.J., Heers A., Teuben J.H. // Organometallics. 1990. V. 9. № 5. P. 1508; Methods in Organic Synthesis. 1990. № 8. Item 17094. С. А. 1990. V. 113. № 1, 5734d.

### 1,2,4-ТРИЭТИЛ-3-ЭТИЛИДЕНЦИКЛОБУТЕН-1

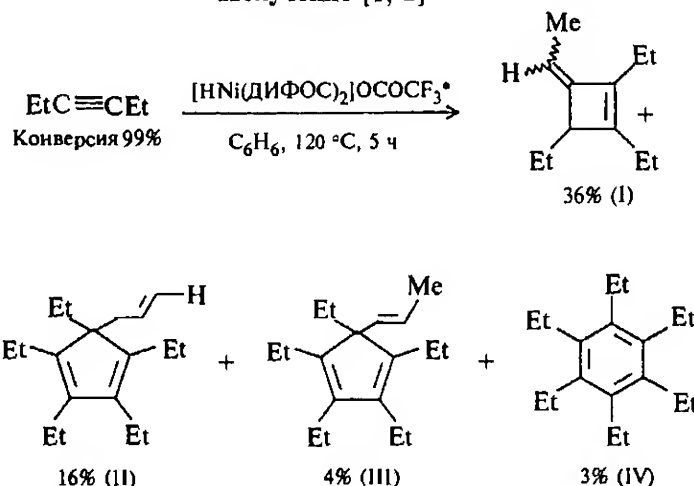


$$M = 164,29$$



ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ , без p-теля): 800 ( $-CH=C<$ ) [2].  
Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м. д.,  $CD_3COCD_3$ ): 0,7–1,2 м (9H,  $CH_3$ ); 1,2–1,7 м (2H,  $CH_2$ ); 1,59 д ( $J = 7,4$  Гц, 3H,  $CH_3CH=$ ); 1,8–2,4 м (4H,  $CH_3CH_2C=$ ); 2,72 т ( $J = 5,7$  Гц, 1H,  $-CH-$ ); 4,58 к ( $J = 7,4$  Гц, 1H,  $CH_3CH=$ ).  
УФ-Спектр ( $\lambda_{max}$ , нм,  $\epsilon$ , n-гексан): 256 (6500).

### Получение [1, 2]



В стеклянную ампулу емкостью 20 мл, заполненную аргоном, помещают 0,387 г (0,4 ммоль) никелевого гидридного комплекса  $[HNi(ДИФОС)_2]OCOCF_3$  в 5 мл абсолютного бензола и затем вносят 1 мл (8,8 ммоль) гексина-3. Ампулу охлаждают в жидком

\*Используемый комплекс  $C_{54}H_{49}O_2F_3P_4Ni[HNi(дифенилфосфинэтан)_2]OCOCF_3$  получают в виде оранжево-желтого твердого вещества добавлением эквимольного количества  $CF_3CO_2H$  к  $Ni(ДИФОС)_2$  в бензоле. Т. пл. 140 °C в азоте (разл.). ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ , KBr): 1930 (Ni-H); Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м. д.,  $CH_2Cl_2$ ): -12,95 к ( $J = 5,4$  Гц, Ni-H) [1].

азоте, эвакуируют, герметизируют, нагревают и содержимое перемешивают при вращении ампулы 5 ч при 120 °С. Дистилляцией при 1 мм рт. ст. (Т. бани -200 °С) отделяют все летучие продукты. Получают целевой 1,2,4-триэтил-3-этилиденциклобутен-1 (I) с выходом 36% (на исходный алкин) при конверсии гексина-3 99%.

Согласно ГЖХ, реакционная смесь содержит также циклотримеры: пентаэтил-5-аллилциклопентадиен-1,3 (II, 16%) и пентаэтил-5-пропенилциклопентадиен-1,3 (III, 4%), а также гексаэтилбензол (IV, 3%). Разделение и очистку полученных продуктов проводят с помощью препаративной ГЖХ. Образующееся также вязкое жидкое масло содержит (ИК)  $\text{CF}_3\text{CO}_2$ -группу. Целевой продукт I при комнатной температуре постепенно разлагается, поэтому его следует хранить при температуре ниже 0 °С.

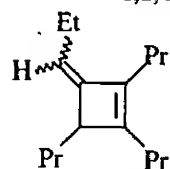
#### Литература

1. Inoue Y., Iton Y., Hashimoto H. // Chem. Lett. 1978. № 8. P. 911.
2. Inoue Y., Iton Y., Kazama H., Hashimoto H. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1980. V. 53. № 11. P. 3329.

#### 1,2,4-ТРИПРОПИЛ-3-ПРОПИЛИДЕНЦИКЛОБУТЕН-1

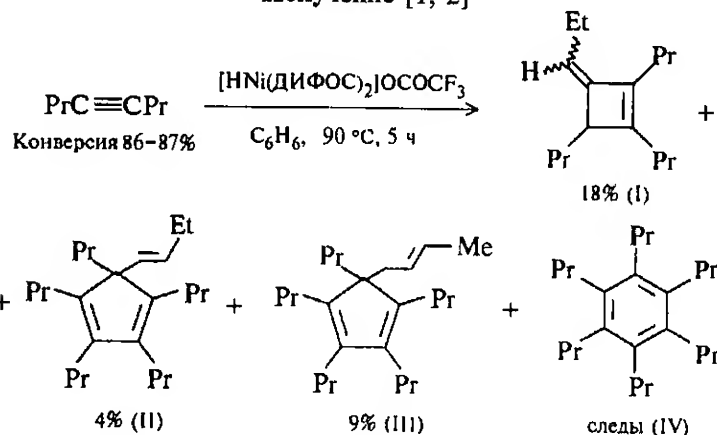
$\text{C}_{16}\text{H}_{28}$

$M = 220,3972$



Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 0,5–2,5 м (26H,  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$ ); 2,90 т ( $J = 5,3$  Гц, 1H,  $-\text{CH}-$ ); 4,72 т ( $J = 8,1$  Гц, 1H,  $\text{C}_2\text{H}_5-\text{HC}=\text{}$ ).

#### Получение [1, 2]



В стеклянную ампулу емкостью 20 мл, заполненную аргоном, помещают 0,387 г (0,4 ммоль) никелевого гидридного комплекса  $\text{HNi}(\text{ДИФОС})_2\text{OSOCF}_3$  в 5 мл абсолютного бензола, затем вносят 6,8 ммоль октина-4. Ампулу охлаждают в жидком азоте, вакуумируют, затем запаивают и нагревают содержимое ампулы при перемешивании (90 °С) в течение 5 ч. Дистилляцией при 1 мм рт. ст. (Т. бани -200 °С) отделяют летучие продукты. Получают целевой 1,2,4-трипропил-3-пропилиденциклобутен-1 (I) с выходом 18% (на исходный алкин) при конверсии октина-4 87%.

Согласно ГЖХ, реакционная смесь содержит 4% и 9% пентапропил-5-(бутен-1-ил)циклопентадиена-1,3 (II) и пентапропил-5-(бутен-2-ил)циклопентадиена-1,3 (III), а также следы гексапропилбензола (IV). Значительное количество образующегося вязкого маслянистого вещества обнаруживает (ИК) присутствие  $\text{CF}_3\text{CO}_2$ -группы. Разделение и очистку полученных продуктов проводят с помощью препаративной ГЖХ.

#### Литература

1. Inoue Y., Iton Y., Hashimoto H. // Chem. Lett. 1978. № 8. P. 911.
2. Inoue Y., Iton Y., Kazama H., Hashimoto H. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1980. V. 53. № 11. P. 3329.

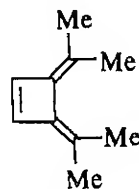
#### 3,4-БИС(1-МЕТИЛЭТИЛИДЕН)ЦИКЛОБУТЕН-1

[3,4-ДИИЗОПРОПИЛИДЕНЦИКЛОБУТЕН-1]

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$

$M = 134,2206$

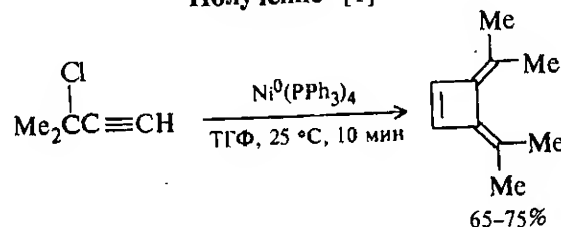
Т. пл. 13–14 °С [1]



Жидкость, чувствительная к воздуху [2], быстро полимеризуется при комнатной температуре.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1,76 с (6H); 1,93 с (6H); 6,84 с (2H).  
УФ-Спектр [ $\lambda$ , нм (lg $\epsilon$ ), этанол – 95%]: 258 (2,96) [2].

#### Получение [1]



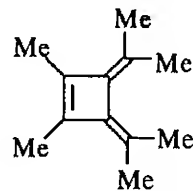
**Получение катализатора.** Растворяют 3,12 г (5 ммоль) бис(трифенилфосфин)никель(II)дибромида и 2,62 г (10 ммоль) трифенилфосфина в 50 мл тетрагидрофурана при 25 °С в атмосфере аргона. Затем в реакционную смесь добавляют 50 ммоль порошкообразного цинка и перемешивают при 25 °С в течение 30 мин. Темно-красный цвет раствора свидетельствует о готовности катализатора.

К полученному темно-красному раствору катализатора, охлажденному до 0 °С, добавляют 2,56 г (25 ммоль) пропаргилхлорида. Через 10 мин в реакционную смесь добавляют 400 мл пентана. Органический слой декантируют и промывают ледяной водой, затем сушат  $MgSO_4$ . Пентан отгоняют. Чистый продукт получают фракционированной дистилляцией в вакууме с выходом 65–75%.

3,4-Диизопропилиденциклобутен-1 крайне неустойчив на воздухе (Т. пл. 13–14 °С), быстро образует нерастворимый полимерный продукт при комнатной температуре. Поэтому все манипуляции следует выполнять в атмосфере аргона [3].

Аналогично из триметилпропаргилхлорида (2,91 г, 25 ммоль) получают следующее соединение.

**1,2-ДИМЕТИЛ-3,4-БИС(1-МЕТИЛЭТИЛИДЕН)ЦИКЛОБУТЕН-1**  
[1,2-ДИМЕТИЛ-3,4-ДИИЗОПРОПИЛИДЕНЦИКЛОБУТЕН-1]



$C_{12}H_{18}$

$M = 162,2742$

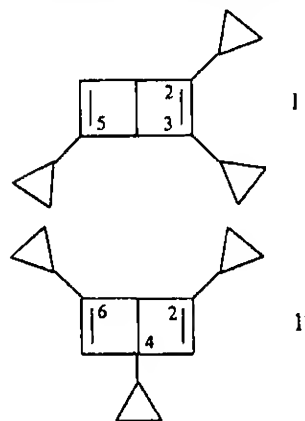
Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м. д.,  $C_6D_6$ ): 1,85 с (6H); 1,91 с (6H); 1,96 с (6H).

Все манипуляции выполняют в атмосфере аргона для предотвращения полимеризации продукта. Выход составляет 65–75% [1].

**Литература**

1. *Pasto D.J., Mitra D.K.* // J. Org. Chem. 1982. V. 47. № 7. P. 1381.
2. *Pasto D.J., Nai-Zhong Huang.* // Ibid. 1985. V. 50. № 23. P. 4465.
3. *Skattebol L., Solomon S.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1965. V. 87. № 20. P. 4506.

**2,3,5-ТРИЦИКЛОПРОПИЛБИЦИКЛО[2.2.0]ГЕКСАДИЕН-2,5 (I)**  
**2,4,6-ТРИЦИКЛОПРОПИЛБИЦИКЛО[2.2.0]ГЕКСАДИЕН-2,5 (II)**



$C_{15}H_{18}$

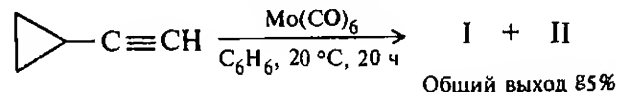
$M = 198, 3072$

Т. кип. (смеси) 70–71 °С/1 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,4905$

ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 845, 1030, 1549, 3075.

**Получение [1]**

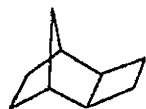


К раствору 0,066 г (0,25 ммоль)  $Mo(CO)_6$  в 3 мл абсолютного бензола в токе аргона добавляют 1,65 г (25 ммоль) циклопропилацетилена. Раствор переносят в стальной микроавтоклав емкостью 17 мл, герметизируют и выдерживают при 20 °С в течение 20 ч. Затем реакционную массу пропускают через слой  $Al_2O_3$  и элюируют пентаном. После удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получают 1,4 г (85%) смеси тримеров пропилацетилена: 2,3,5- и 2,4,6-трициклопропилбицикло[2.2.0]-гексадиена-2,5 в соотношении 1:1 (Внимание! При стоянии быстро полимеризуется.)

**Литература**

1. *Щаднева Н.А.* Дисс. на соиск. ... канд. хим. наук. Уфа. ИХ УНЦ РАН. 1990.
- Джемилев У.М., Хуснутдинов Р.И., Щаднева Н.А. и др.* Тез. докл. Всесоюз. конф. Применение металлокомплексного катализа в органическом синтезе. Уфа: РТИ БНЦ УрО АН СССР. 1989, с. 7.

экзо-ТРИЦИКЛО[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]НОНАН



C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>

M = 122,2096

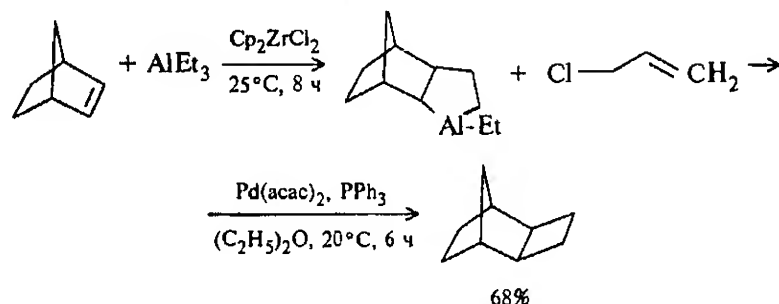
Т. кип. 52–54°C/5 мм рт. ст. [2]

$n_D^{20} = 1,4862$

ИК-Спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 2960, 2880, 1475, 1395, 920, 740.

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (8, м. д., 100 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 0,85–1,45; 1,17–1,65; 1,89–2,14 м (14H, –CH, –CH<sub>2</sub>–) [2].

Получение [1, 2]



В стеклянный реактор емкостью 100 мл, снабженный термометром, обратным холодильником и затвором (трубка с CaCl<sub>2</sub>), магнитной мешалкой, вносят при комнатной температуре в атмосфере аргона 0,146 г (0,5 ммоль) Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> и 0,81 мл (12 ммоль) AlEt<sub>3</sub> (конц. 91,8% масс.). Затем в реактор добавляют 0,94 г (10 ммоль) бицикло[2.2.1]гептена-2. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре (25 °С) 8 ч. Реакция сопровождается выделением эквимольного количества этана.

После охлаждения (баня-ацетон/сухой лед) до 0 °С в реактор вносят 10 мл абсолютного диэтилового эфира, 0,151 г (0,5 ммоль) Pd(acac)<sub>2</sub>, 0,131 г (0,5 ммоль) трифенилфосфина и 2,94 мл (36 ммоль) аллилхлорида. Температуру реакционной смеси постепенно (за полчаса) доводят до комнатной, при этом наблюдают бурное выделение эквимольного количества пропилена и циклопропана (5:1). Смесь перемешивают 6 ч, охлаждают до 0 °С и обрабатывают 10%-ым раствором HCl до полного растворения осадка. Затем проводят разделение водной и углеводородной части полученного раствора.

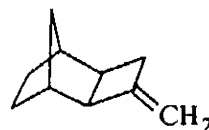
Водную часть экстрагируют пентаном (30 мл×3). Экстракты и углеводородную часть объединяют и пропускают через слой

(–5 см) оксида алюминия (рН = 5–6). Растворитель упаривают на роторном испарителе. Дистилляцией остатка в вакууме (47 °С/8 мм рт. ст.) получают целевой экзо-трицикло[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]нонан с выходом 68% (90% чистоты, ГЖХ). Очистку проводят с помощью препаративной ГЖХ (колонка 2500×3 мм, 5% SE-30, хроматон N-AW, 100 °С, газ-носитель гелий, 0,7 атм).

Литература

1. Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Золотарев А.П. и др. //Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989, а) № 1. С. 207; б) № 9. С. 2152.
2. Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Ажгалиев М.Н. и др. //Изв. РАН. Сер. хим. 1994. № 2. С. 273.

3-МЕТИЛЕН-экзо-ТРИЦИКЛО[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]НОНАН



C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>

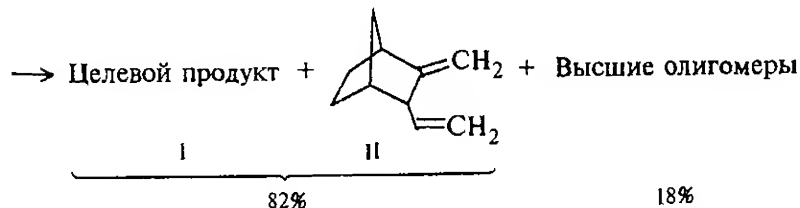
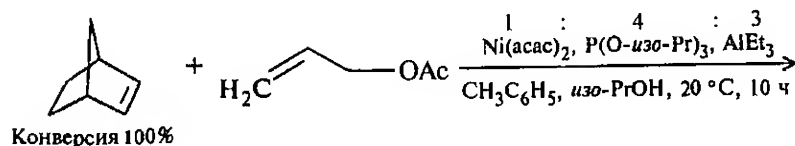
M = 134,2206

Т. кип. 84–85 °С/45 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,4944$

Получение

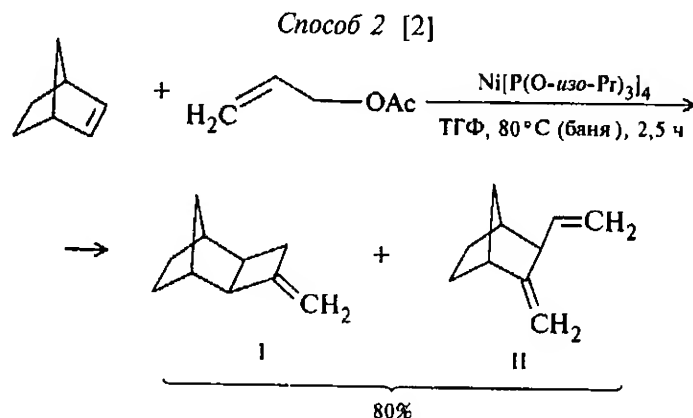
Способ 1 [1]



К раствору 0,2 г (0,78 ммоль) Ni(acac)<sub>2</sub> в 2 мл абсолютного толуола в инертной атмосфере добавляют 0,64 г (3,12 ммоль) триизопропилфосфита. Смесь охлаждают до –5–10 °С и при интенсивном перемешивании осторожно прикапывают 0,27 г (2,36 ммоль) триэтилалюминия. Цвет раствора меняется от зе-

леного в желтый. Через 5 мин при  $-10^{\circ}\text{C}$  в раствор приливают 4 мл сухого изопропанола, затем вносят 2,00 г (20 ммоль) аллил-ацетата и 1,88 г (20 ммоль) норборнена. Полученную смесь переносят в токе аргона в термостатируемый реактор, снабженный магнитной мешалкой, и выдерживают при  $20^{\circ}\text{C}$  в течение 10 ч. Контроль за ходом реакции осуществляют методом ГЖХ.

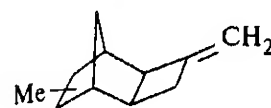
По окончании реакции смесь разбавляют пентаном, при перемешивании добавляют 5–6 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$  (для разрушения катализатора). Органический слой отделяют, промывают водой, сушат  $\text{MgSO}_4$ . Затем растворитель упаривают, остаток перегоняют в вакууме. Получают 2,20 г (82%) смеси содимеров: целевого 3-метилден-экзо-трицикло[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]нонана (I) и 2-метилден-3-экзо-винилбицикло[2.2.1]гептана (II, Т. кип.  $62\text{--}63^{\circ}\text{C}/26$  мм рт. ст.,  $n_D^{20} = 1,4856$ ) в соотношении 99:1 при конверсии норборнена 100%. Высшие олигомеры составляют 18%. Разделение полученных изомеров проводят ректификацией, а также препаративной ГЖХ.



Нагревают 5 г (50 ммоль) аллилацетата, 4,7 г (50 ммоль) норборнена и 0,89 г (1 ммоль)  $\text{Ni}[\text{P}(\text{O-изо-Pr})_3]_4$  в 20 мл тетрагидрофурана при температуре бани  $80^{\circ}\text{C}$  в течение 2,5 ч в инертной атмосфере. Раствор фильтруют и затем перегоняют, собирая фракцию, кипящую при  $62\text{--}64^{\circ}\text{C}/140$  мм рт. ст. (5,36 г = 80%). Первый и второй компоненты этой фракции разделяют (в соотношении 3:7 при  $62\text{--}64^{\circ}\text{C}/140$  мм рт. ст.; в соотношении 1:1 при  $20^{\circ}\text{C}$ ) с помощью препаративной ГЖХ на колонке SE-30 (5% силикон). Выход целевого 3-метилден-трицикло[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]нонана составляет 1,6 г. Также образуется 3,75 г 2-метилден-3-винилнорборнена. Общий выход составляет 80%.

Аналогично способу 1, из соответствующих производных норборненового ряда при конверсии 100% получают (параметры реакций см. в табл. 16) следующие соединения.

7(8)-МЕТИЛ-3-МЕТИЛЕН-экзо-ТРИЦИКЛО[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]НОНАН (I)



$\text{C}_{11}\text{H}_{16}$

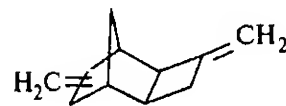
$M = 148,2474$

Т. кип.  $65\text{--}66^{\circ}\text{C}/17$  мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,4900$  [1]

А также 5(6)-метил-2-метилден-3-экзо-винилбицикло[2.2.1]-гептан (II) (Т. кип.  $76\text{--}78^{\circ}\text{C}/20$  мм рт. ст.,  $n_D^{20} = 1,4683$ ) и высшие олигомеры.

3,7(8)-ДИМЕТИЛЕН-экзо-ТРИЦИКЛО[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]НОНАН (III)



$\text{C}_{11}\text{H}_{14}$

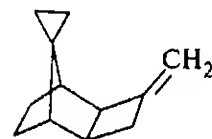
$M = 146,2316$

Т. кип.  $77\text{--}78^{\circ}\text{C}/20$  мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,5011$  [1]

А также 2,5(6)-диметилден-3-экзо-винилбицикло[2.2.1]гептан (IV) (Т. кип.  $65\text{--}66^{\circ}\text{C}/20$  мм рт. ст.,  $n_D^{20} = 1,4780$ ) и высшие олигомеры.

СПИРО(3-МЕТИЛЕН-экзо-ТРИЦИКЛО[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]НОНАН-9,1'-ЦИКЛОПРОПАН) (V)



$\text{C}_{12}\text{H}_{16}$

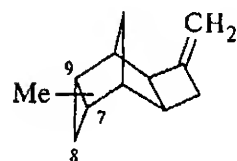
$M = 160,2584$

Т. кип.  $62\text{--}63^{\circ}\text{C}/5$  мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,5068$  [1]

А также спиро(2-метилден-3-экзо-винилбицикло[2.2.1]гептан-7,1'-циклопропан) (VI) (Т. кип.  $54\text{--}55^{\circ}\text{C}/15$  мм рт. ст.,  $n_D^{20} = 1,4951$ ) и высшие олигомеры.

7(9)-МЕТИЛ-3-МЕТИЛЕН-экзо, эндо-ТЕТРАЦИКЛО[4.3.1.0<sup>2,5</sup>.0<sup>7,9</sup>]ДЕКАН (VII)



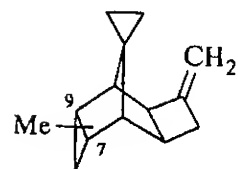
$M = 160,2584$

Т. кип. 99–101 °C/27 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,5074$  [1]

А также 2(4)-метил-6-метилен-7-экзо-винил-эндо-трицикло-[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]октан (VIII) (Т. кип. 93 °C/27 мм рт. ст.,  $n_D^{20} = 1,4980$ ) и высшие олигомеры.

СПИРО{7(9)-МЕТИЛ-3-МЕТИЛЕН-экзо, эндо-ТЕТРАЦИКЛО[4.3.1.0<sup>2,5</sup>.0<sup>7,9</sup>]ДЕКАН-10,1'-ЦИКЛОПРОПАН} (IX)



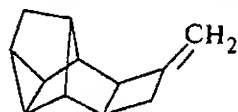
$M = 186,2962$

Т. кип. 96–98 °C/8 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,5127$  [1]

А также спиро{2(4)-метил-6-метилен-7-экзо-винил-эндо-трицикло[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]октан-8,1'-циклопропан} (X) (Т. кип. 86–87 °C/8 мм рт. ст.,  $n_D^{20} = 1,5084$ ) и высшие олигомеры.

3-МЕТИЛЕН-экзо-ПЕНТАЦИКЛО[5.4.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>6,10</sup>.0<sup>9,11</sup>]УНДЕКАН (XI)



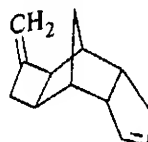
$M = 158,2426$

Т. кип. 89 °C/10 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,5147$  [1]

А также 8-метилен-9-экзо-винилтетрацикло[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]нонан (XII) (Т. кип. 80 °C/10 мм рт. ст.,  $n_D^{20} = 1,5021$ ) и высшие олигомеры.

9-МЕТИЛЕН-эндо, экзо-ТРИЦИКЛО[5.4.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>8,11</sup>]ДОДЕЦЕН-3(4) (XIII)



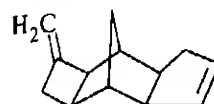
$M = 172,2694$

Т. кип. 97 °C/8 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,5342$  [1]

А также высшие олигомеры. Время реакции 30 ч.

9-МЕТИЛЕН-экзо, экзо-ТРИЦИКЛО[5.4.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>8,11</sup>]ДОДЕЦЕН-3(4) (XIV)



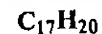
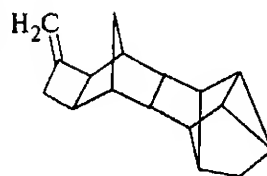
$M = 172,2694$

Т. кип. 52–55 °C/0,08–0,1 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,5255$  [1]

А также высшие олигомеры. Время реакции 12 ч.

13-МЕТИЛЕН-эндо, экзо, экзо-ГЕПТАЦИКЛО[9.4.1.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>4,6</sup>.0<sup>5,9</sup>.0<sup>12,15</sup>]ГЕКСАДЕКАН (XV)



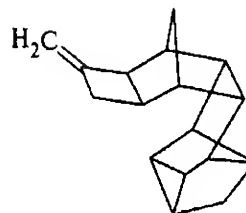
$M = 224,345$

Т. кип. 94–95 °C/0,05–0,08 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,5508$  [1]

А также высшие олигомеры. Время реакции 12 ч.

13-МЕТИЛЕН-экзо, эндо, экзо-ГЕПТАЦИКЛО[9.4.0<sup>2,10</sup>.0<sup>4,6</sup>.0<sup>5,9</sup>.0<sup>12,15</sup>]ГЕКСАДЕКАН (XVI)



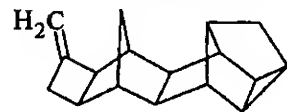
$M = 224,345$

Т. кип. 90–93 °C/0,02–0,03 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,5529$  [1]

А также высшие олигомеры. Время реакции 30 ч.

13-МЕТИЛЕН-экзо, экзо, экзо-  
ГЕПТАЦИКЛО[9.4.1.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>4,6</sup>.0<sup>5,9</sup>.0<sup>12,15</sup>]ГЕКСАДЕКАН (XVII)



$C_{17}H_{20}$

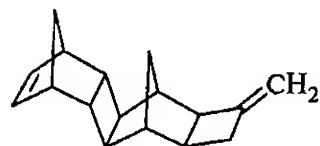
$M = 224,345$

Т. кип. 80–84 °C/0,03–0,05 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,5476$  [1]

А также высшие олигомеры. Время реакции 12 ч.

12-МЕТИЛЕН-эндо, транс, экзо, экзо-  
ГЕКСАЦИКЛО[8.4.1.1<sup>4,7</sup>.0<sup>2,9</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>11,14</sup>]ГЕКСАДЕЦЕН-5 (XVIII)



$C_{17}H_{20}$

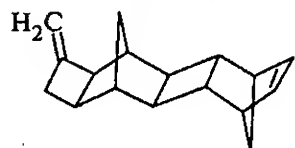
$M = 224,345$

Т. кип. 70–75 °C/0,03–0,05 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,5447$  [1]

А также высшие олигомеры. Время реакции 24 ч.

12-МЕТИЛЕН-экзо, транс, экзо, экзо-  
ГЕКСАЦИКЛО[8.4.1.1<sup>4,7</sup>.0<sup>2,9</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>11,14</sup>]ГЕКСАДЕЦЕН-5 (XIX)



$C_{17}H_{20}$

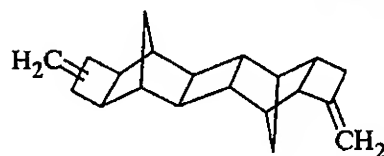
$M = 224,345$

Т. кип. 78–82 °C/0,03–0,05 мм рт. ст.

Т. пл. 44–45 °C [1]

А также высшие олигомеры. Время реакции 12 ч. Конверсия олефина 90%.

6(7),14-ДИМЕТИЛЕН-экзо, экзо, транс, экзо, экзо-  
ГЕПТАЦИКЛО[10.4.1.1<sup>4,9</sup>.0<sup>2,11</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,8</sup>.0<sup>13,16</sup>]ОКТАДЕКАН (XX)



$C_{20}H_{24}$

$M = 264,4096$

Т. пл. 167,5–168,5 °C [1]

Согласно приведенной методике (способ 1), после общей обработки реакционной массы целевой продукт XX осаждают из пентана и кристаллизуют из этанола. Соотношение олефин:аллилацетат = 1:2. Время реакции 24 ч.

Таблица 16

Параметры реакции циклоприсоединения  
с участием производных норборнена и аллилацетата

Норборнен (олефин)	Взято в реакцию, г (ммоль)	Продукты реакции	Соотношение продуктов реакции, %	Выход	
				Общий, % (г)	Высшие олигомеры, %
	2,16 (20)	I	94	78 (2,31)	22
			6		
	2,12 (20)	III	94	78 (2,28)	22
			6		
	2,40 (20)	V	42	91 (2,91)	9
			58		
	2,40 (20)	VII	70	62 (1,98)	38
			30		

Таблица 16 (продолжение)

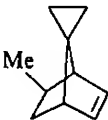
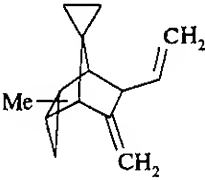

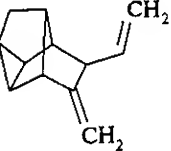
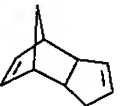
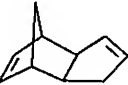
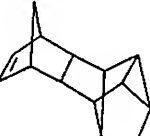
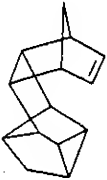
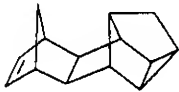
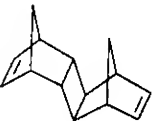
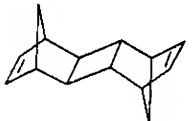
Норборнен (олефин)	Взято в реакцию, г (ммоль)	Продукты реакции	Соотношение продуктов реакции, %	Выход	
				Общий, % (г)	Высшие олигомеры, %
	2,92 (20)	IX	53	60 (2,23)	40
			47		
	2,36 (20)	XI	84	88 (2,78)	12
			16		
	2,64 (20)	XIII	100	61 (2,10)	39
	2,64 (20)	XIV	100	65 (2,24)	35
	3,68 (20)	XV	100	60 (2,70)	40

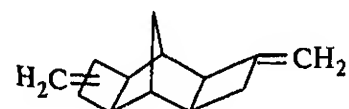
Таблица 16 (окончание)

Норборнен (олефин)	Взято в реакцию, г (ммоль)	Продукты реакции	Соотношение продуктов реакции, %	Выход	
				Общий, % (г)	Высшие олигомеры, %
	3,68 (20)	XVI	100	62 (2,68)	38
	3,68 (20)	XVII	100	57 (2,55)	43
	3,68 (20)	XVIII	100	59 (2,65)	41
	3,68 (20)	XIX	100	54* (2,42)	46
	3,68 (20)	XX	100	50 (2,64)	50

\*Конверсия олефина 90%.

## Литература

1. Джемилев У.М., Хуснутдинов Р.И., Галеев Д.К. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 1. С. 138.
2. Галеев Д.К. Дисс. на соиск. ... канд. хим. наук. Уфа, ИХ БНЦ УрО РАН. 1988.
3. Catellani M., Dradi E., Chiusoli G.P., Salerno G. // J. Organomet. Chem. 1979. V. 177. № 2. P. C29.
4. Колхаун Х.М., Холтон Д., Томпсон Д., Твигг М. Новые пути в органическом синтезе. Практическое использование переходных металлов. / Пер. с англ. М.: Химия, 1989. С. 85. (400 с.).

3,8(9)-ДИМЕТИЛЕН-экзо, экзо-ТЕТРАЦИКЛО[4.4.1.0<sup>2,5</sup>.0<sup>7,10</sup>]УНДЕКАНC<sub>13</sub>H<sub>16</sub>

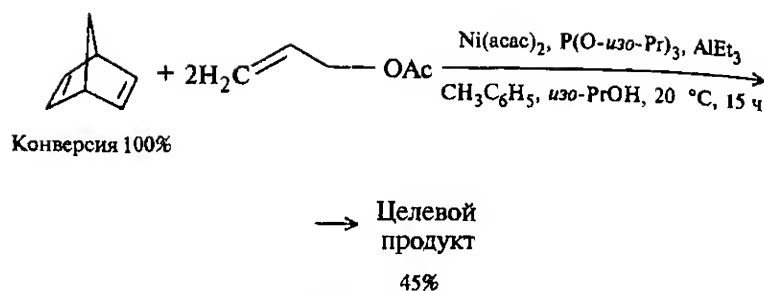
M = 172,2694

Т. кип. 56–56,5 °С/0,5 мм рт. ст.

n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5330 [1]



# Получение [1]



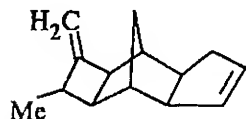
Растворяют 0,5 г (1,95 ммоль)  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  под аргоном в 5 мл абсолютного толуола и добавляют 1,6 г (7,78 ммоль) триизопропилфосфита. Раствор охлаждают до  $-15 \div -20^\circ\text{C}$  и при интенсивном перемешивании медленно прикапывают 0,67 г (5,84 ммоль) триэтилалюминия, затем медленно при перемешивании приливают 10 мл абсолютного изопропилового спирта. При этом выпадают белые кристаллы. Затем в систему добавляют 4,47 г (48,6 ммоль) норборнадиена и 9,72 г (97,2 ммоль) аллилацетата. Полученную смесь переносят в термостатируемый реактор, снабженный магнитной мешалкой, и выдерживают при  $20^\circ\text{C}$  в течение 15 ч. (Контроль за ходом реакции осуществляют методом ГЖХ.)

После окончания реакции смесь разбавляют 15–20 мл пентана, добавляют 5–20 мл водного аммиака (для разрушения катализатора). Органический слой отделяют, промывают водой, сушат сульфатом магния. Растворитель упаривают, остаток перегоняют в вакууме. Получают 4,51 г (54%) целевого продукта при конверсии норборнадиена 100%. Высшие олигомеры составляют 46%. Очистку продукта проводят ректификацией в вакууме и с помощью ВЭЖХ.

## Литература

1. Джемилев У.М., Хуснутдинов Р.И., Галеев Д.К., Толстиков Г.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 1. С. 154.
- Галеев Д.К. Дисс. на соиск. ... канд. хим. наук. Уфа, ИХ БНЦ УрО РАН. 1988.

## 10-МЕТИЛ-9-МЕТИЛЕН-Экзо, экзо-ТЕТРАЦИКЛО[5.4.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>8,11</sup>]-ТРИДЕЦЕН-3

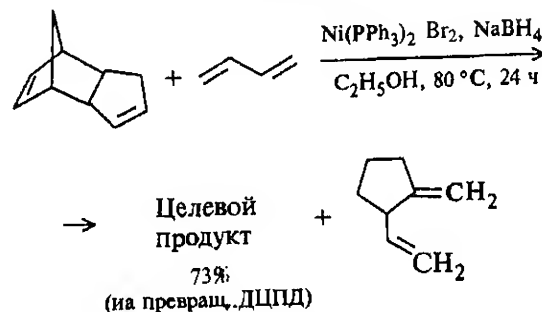


$\text{C}_{14}\text{H}_{18}$

$M = 186,2962$

ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 880 ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ), 1370 ( $\text{CH}_3$ ).  
Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (8, м.д.): 1,1 д ( $J = 7$  Гц,  $\text{CH}_3$ ); 4,7 (2H,  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ); 5,4 (2H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ).

# Получение [1]



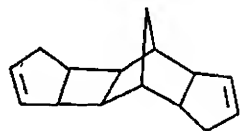
В стеклянную трубку диаметром 8 или 10 мм помещают 0,93 г (1,5 ммоль)  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2$  и 1,5 ммоль  $\text{NaBH}_4$  в 4 мл абсолютного этанола. Трубку немедленно закрывают трехходовым краном, после чего вакуумируют в атмосфере азота (несколько раз промывают азотом, затем заполняют азотом). При комнатной температуре после добавления этанола раствор становится желтым или коричневым в зависимости от количества взятого  $\text{NaBH}_4$ . Реакция проходит интенсивно, поэтому трубку охлаждают до  $-78^\circ\text{C}$  (сухой лед/ацетон).

Шприцем в аргоне через трехходовой кран в трубку вносят затем 20 ммоль дициклопентадиена (ДЦПД) и 36 ммоль жидкого бутадиена. Трубку запаивают в пламени горелки и нагревают до  $80^\circ\text{C}$  без встряхивания (перемешивания) в течение 24 ч. Получают (ГХ) 14,6 ммоль целевого продукта (73% на превращенный ДЦПД) и 2 ммоль 2-метилвинилциклопентана (10,1% на превращенный бутадиен). Разделение и очистку полученных продуктов проводят методом ГХ (колонка 3 м, Силикон DC 550, Целит 545,  $200^\circ\text{C}$ ).

## Литература

1. Kiji J., Yoshikawa S., Sasakawa E. e.a. // J. Organomet. Chem. 1974. V. 80. № 2. P. 267.
- Yoshikawa S., Nishimura S., Kiji J., Furukawa J. // Tetrahedron Lett. 1973. № 32. P. 3071.
- Kiji J., Yamamoto K., Shin-ichi Mitani e. a. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1973. V. 46. № 6. P. 1791.

ЭКЗО, ЭКЗО-ПЕНТАЦИКЛО[7.5.12.8.0.0<sup>3,7</sup>.0<sup>10,14</sup>]ПЕНТАДЕКАДИЕН-4,11 (I)  
ЭКЗО, ЭКЗО-ПЕНТАЦИКЛО[7.5.12.8.0.0<sup>3,7</sup>.0<sup>10,14</sup>]ПЕНТАДЕКАДИЕН-4,12 (II)



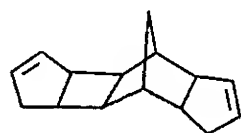
$C_{15}H_{18}$

$M = 198,3072$

Т. кип. (I + II) 75 °C/0,01 мм рт. ст.

Т. пл. (I + II) 49 °C

Белые кристаллы

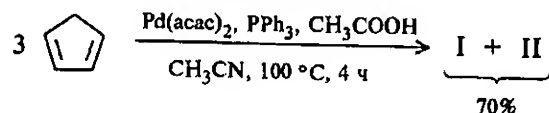


II

Спектр ЯМР  $^1H$  (I,  $\delta$ , м.д.; 360 МГц): 1,46 (1H); 1,83 (2H); 2,03 (1H); 2,13 (3H); 2,24 (3H); 2,52 (1H); 2,62 (1H); 2,76 (1H); 2,98 (1H); 5,41 (1H); 5,55 (1H); 5,67 (1H); 5,72 (1H).

Спектр ЯМР  $^1H$  (II,  $\delta$ , м.д.; 360 МГц): 1,45 (1H); 1,70 (1H); 1,95 (1H); 2,02 (1H); 2,11 (1H); 2,20 (3H); 2,58 (2H); 2,65 (1H); 2,97 (1H); 5,43 (1H); 5,53 (1H); 5,68 (1H); 5,72 (1H).

#### Получение [1]



При перемешивании растворяют в 25 мл абсолютного ацетонитрила в атмосфере аргона 0,2 г (0,65 ммоль)  $Pd(acac)_2$  и 0,51 г (1,95 ммоль) трифенилфосфина. Затем добавляют 9,9 г (0,15 моль) циклопентадиена и 18 г (0,3 моль)  $CH_3COOH$ . Полученную смесь нагревают при 100 °C в течение 4 ч. После перегонки в вакууме (Т. кип. 75 °C/0,01 мм рт. ст.) получают 7 г (выход 70%) целевого продукта в виде эквимольной смеси изомеров I и II (ГХ, ИК, влажные кристаллы, Т. пл. 49 °C). Индивидуальные продукты получают методом препаративной ГХ (силикагель,  $SiO_2$ , импрегнированный  $AgNO_3$ , элюент—гексан:эфир = 99:1) и характеризуют методами ЯМР  $^1H$ - и ЯМР  $^{13}C$ -спектроскопий.

#### Литература

- Behr A., Keim W.//Angew. Chem. 1985, Bd. 97, № 4, S. 326.
- Шульпин Г.П. Органические реакции, катализируемые комплексами металлов. М.: Наука, 1988, с. 139 (285 с.).

#### 3-ВИНИЛТРИЦИКЛО[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]НОНЕН-7

$C_{11}H_{14}$

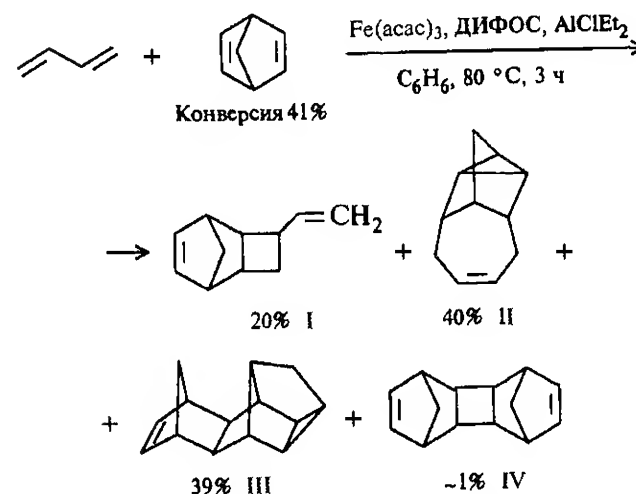
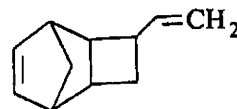
$M = 146,2316$

Т. кип. 57–58 °C/5 мм рт. ст.

$n_D^{24} = 1,5030$

#### Получение

##### Способ 1 [1]

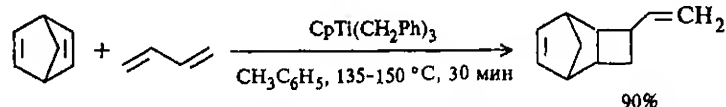


В стеклянный реактор, охлажденный до  $-78$  °C, в токе аргона помещают 0,18 г (0,5 ммоль)  $Fe(acac)_3$ , 0,56 г (1,40 ммоль) бифенилфосфиноэтана (ДИФОС) в 15 мл абсолютного бензола. Затем в раствор вносят 12 г (222 ммоль) бутадиена и 18 г (196 ммоль) норборнадиена, после чего при перемешивании (осторожно! по каплям!) добавляют 10,0 ммоль диэтилалюминийхлорида. [В реакционную смесь добавляют также небольшое количество *n*-декана в качестве внутреннего стандарта при последующем хроматографическом анализе.]

Герметизированный реакционный сосуд термостатируют (баня 80 °C) в течение 3 ч. Полученную реакционную массу разбавляют эфиром, обрабатывают разбавленной  $HCl$ , затем водой, после чего углеводородную часть сушат  $K_2CO_3$ . Получают смесь олигомеров (при конверсии норборнадиена 41%), в

которой 20% составляет целевой продукт I; 40% – соолигомер тетрацикло[4.3.1.0<sup>3,7</sup>.0<sup>2,4</sup>]ундецен-9 II, 39% – димер норборнадиена III (Т. кип. 80 – 82 °С/1 мм рт. ст.,  $n_D^{26} > 1,530$ , 92%-й чистоты) и 1% – *экзо,транс,экзо*-димер НБД IV. Выделение индивидуальных продуктов осуществляют с помощью препаративной газовой хроматографии с обогащением.

#### Способ 2 [2]

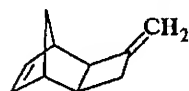


В присутствии титанового комплекса напряженные олефины реагируют с бутадиеном с получением целевого продукта с высоким выходом.

#### Литература

1. Montedison S.p.A. Pat. Ital. 884 905 (1971); С.А. 1975. V. 83. № 3, 27725 г. Greco A., Carbonaro A., Dall'Asta G.//J. Org. Chem. 1970. V. 35. № 1. P. 271.
2. Cannell L.G.//J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94, № 19. P. 6867. Cannell L.G. Pat. US 3 692854 (1972); С.А. 1972. V. 77. № 21, 139468 s. РЖХим. 1973. Т. 16, Н116 П.

#### 3-МЕТИЛЕН-*экзо*-ТРИЦИКЛО[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]НОНЕН-7



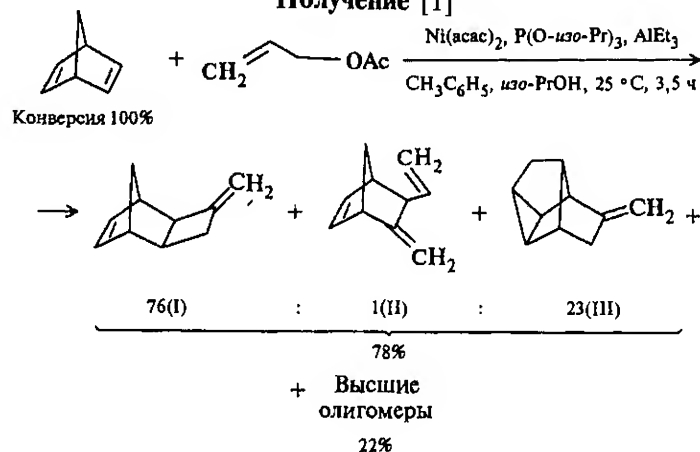
$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$

$M = 132,2048$

Т. кип. 65 °С/25 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,5021$  [1]

#### Получение [1]



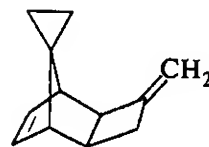
Растворяют 0,5 г (1,95 ммоль)  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  под аргоном в 5 мл абсолютного толуола и добавляют 1,6 г (7,78 ммоль) триизопропилфосфита. Раствор охлаждают до  $-20^\circ\text{C}$  и при интенсивном перемешивании медленно прикапывают 0,67 г (5,84 ммоль) триэтилалюминия. Через 5–10 мин при интенсивном перемешивании медленно прикапывают 10 мл абсолютного изопропилового спирта. При этом выпадают мелкие белые кристаллы. Затем добавляют 4,47 г (48,6 ммоль) норборнадиена и 4,86 г (48,6 ммоль) аллилацетата. Полученную смесь переносят в термостатируемый реактор, снабженный магнитной мешалкой. (Контроль за ходом реакции осуществляют методом ГЖХ.)

Содержимое реактора выдерживают при  $25^\circ\text{C}$  в течение 3,5 ч. После окончания реакции смесь разбавляют 15–20 мл пентана, добавляют 5–10 мл водного аммиака (для разрушения катализатора). Органический слой отделяют, промывают водой, сушат  $\text{MgSO}_4$ . Растворитель упаривают, остаток перегоняют в вакууме. Получают 5,08 г (выход 78%) смеси изомеров – целевого продукта I, 5-метилен-6-*экзо*-винилбицикло[2.2.1]гептена-2 (II) ( $[\text{C}_4]$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ , Т. кип.  $56^\circ\text{C}/25 \text{ мм рт. ст.}$ ,  $n_D^{20} = 1,4808$ ) и 8-метилентетрацикло[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]нона-7-ена (III) ( $[\text{C}_5]$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ , Т. кип.  $70^\circ\text{C}/25 \text{ мм рт. ст.}$ ,  $n_D^{20} = 1,5100$ ) в соотношении 76:1:23 при конверсии норборнадиена 100%. Высшие олигомеры составляют 22%. Разделение и очистку изомеров проводят вакуумной ректификацией с последующей препаративной ВЭЖХ.

#### Литература

1. Джемилев У.М., Хуснутдинов Р.И., Галеев Д.К., Толстиков Г.А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. №1. С. 154. Галеев Д.К. Дисс. на соиск. ... канд. хим. наук. Уфа, ИХ БНЦ УрО РАН. 1988.

#### 3-МЕТИЛЕН-*экзо*-ТРИЦИКЛО[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]НОН-7-ЕН-9-СПИРО-1'-ЦИКЛОПРОПАН



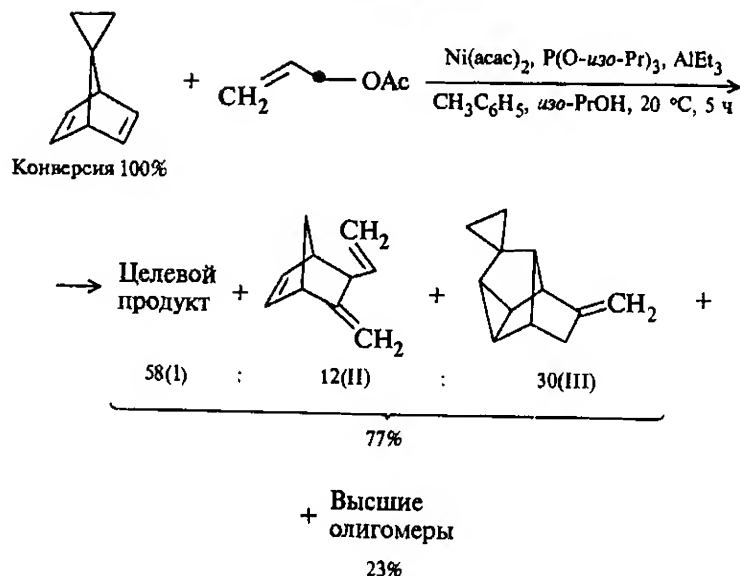
$\text{C}_{12}\text{H}_{14}$

$M = 158,2426$

Т. кип.  $70^\circ\text{C}/10 \text{ мм рт. ст.}$

$n_D^{20} = 1,5125$  [1]

# Получение [1]



В 5 мл абсолютного толуола растворяют 0,5 г (1,95 ммоль)  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  под аргоном и добавляют 1,6 г (7,78 ммоль) триизо-пропилфосфита. Раствор охлаждают до  $-15^\circ\text{C}$  и при интенсивном перемешивании медленно прикапывают 0,67 г (5,84 ммоль) триэтилалюминия. Затем медленно при интенсивном перемешивании приливают 10 мл абсолютного изопропилового спирта. При этом выпадают белые кристаллы. Затем добавляют 5,73 г (48,6 ммоль) спиронорборнадиена и 4,86 г (48,6 ммоль) аллил-ацетата. Полученную смесь переносят в термостатируемый реактор, снабженный магнитной мешалкой, и выдерживают при  $20^\circ\text{C}$  в течение 5 ч. (Контроль за ходом реакции осуществляют методом ГЖХ.)

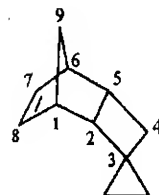
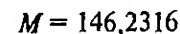
После окончания реакции смесь разбавляют 15–20 мл пента-на, добавляют 5–10 мл водного аммиака (для разрушения ката-лизатора). Органический слой отделяют, сушат  $\text{MgSO}_4$ . Раство-ритель упаривают, остаток перегоняют в вакууме. Получают 5,91 г (77%) смеси изомеров: целевого продукта I, (5-метил-6-эк-зо-винилбидицикло[2.2.1]гепт-2-ен-7-спиро-1'-циклопропана) (II) ( $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ ,  $n_D^{20} = 1,5060$ , Т. кип.  $64^\circ\text{C}/10\text{ мм рт. ст.}$ ) и (8-метилтетра-цикло[4.3.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]нонан-5-спиро-1'-циклопропана) (III) ( $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ , Т. кип.  $78^\circ\text{C}/10\text{ мм рт. ст.}$ ,  $n_D^{20} = 1,5180$ ) в соотношении 58:12:30

при конверсии спиронорборнадиена 100%. Высшие олигомеры составляют 23%. Разделение и очистку изомеров проводят рек-тификацией в вакууме с последующей препаративной ВЭЖХ.

## Литература

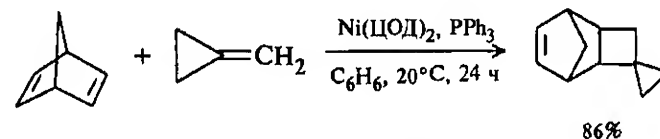
- Джемилев У.М., Хуснутдинов Р.И., Галеев Д.К., Толстиков Г.А./Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 1. С. 154.
- Галеев Д.К. Дисс. на соиск. ... канд. хим. наук. Уфа, ИХ БНЦ УрО РАН. 1988.

## эндо-ТРИЦИКЛО[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]НОН-7-ЕН-3-СПИРО-1'-ЦИКЛОПРОПАН



## Получение

### Способ 1 [1]



В реакционный сосуд при перемешивании в токе аргона (азота) вносят 0,06 г (0,2 ммоль)  $\text{Ni}(\text{ClOD})_2$ , 0,06 г (0,22 ммоль) трифенилфосфина в 10 мл абсолютного бензола, куда затем до-бавляют 0,37 г (4,0 ммоль) норборнадиена и метиленициклопро-пан (4,0 ммоль). Полученный гомогенный оранжевого цвета раствор термостатируют при  $20^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. Перегонкой в вакууме получают целевой продукт с выходом 86%. Продукт идентифицирован на основании данных ИК-, ЯМР-, масс-спектрометрий и элементного анализа, согласующихся с указан-ной структурой.

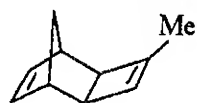
### Способ 2 [1]

При использовании хирального фосфинового лиганда (–)-бензилметилфенилфосфина (оптическая чистота 80%, соотно-шение  $\text{Ni}:\text{P} = 1:1,1$ ;  $20^\circ\text{C}$ , 48 ч, выход 48%) целевой продукт получают в оптически активной форме,  $[\alpha]_D^{20} = -0,80^\circ$  ( $c = 10,6\text{ г}/100\text{ мл раствора}$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

## Литература

1. Noyori R., Ishigani T., Hayashi N., Takaya H. // J. Am. Chem. Soc. 1973. V. 95. № 5. P. 1674.

### 3-МЕТИЛ-ЭКСО-ТРИЦИКЛО[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]НОНАДИЕН-3,7

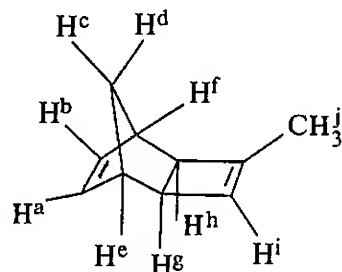


$C_{10}H_{12}$

$M = 132,2048$

Т. кип. 49–50,5 °C/16 мм рт. ст. [1]

49–51,2 °C/16 мм рт. ст. [2]

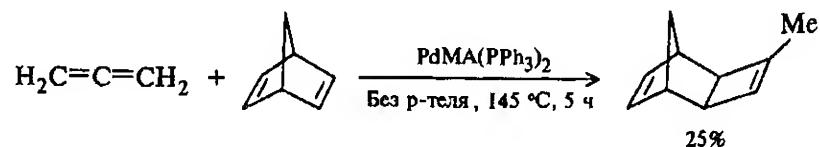


ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 1630, 1590, 1561 ( $C=C$ ).

Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м. д., 220 МГц,  $CCl_4$ ): 1,31 ( $H^e$ ,  $H^d$ ,  $J_{c,d} = 8$  Гц); 1,67 с ( $H^i$ ); 2,18 и 2,15 с ( $H^g$  и  $H^h$ ); 2,32 м ( $H^e$ ,  $H^f$ ); 5,85 с ( $H^b$ ); 6,00 с ( $H^a$ ,  $H^c$ ) [1].

## Получение

### Способ 1 [1]

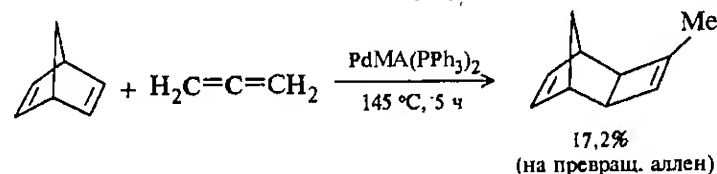


Получение комплекса бис(трифенилфосфин)(малеиновый ангидрид)палладий(0)

Раствор 4,92 г (50 ммоль) maleinového ангидрида (МА) в 90 мл бензола в атмосфере азота добавляют к раствору 51,1 г (44,2 ммоль) тетраакс(трифенилфосфин)палладия(0) в 1 л бензола. Полученную смесь встряхивают в течение двух минут. Бензол удаляют на роторном испарителе, после чего остаток экстрагируют эфиром (400 мл), затем ацетоном 20 мл×3. Остаток сушат. Получают 24,6 г целевого комплекса.

В автоклав высокого давления из нержавеющей стали вместимостью 1 л загружают раствор 660 мл (6,57 моль) бицикло[2.2.1]гептадиена-2,5 и 8,75 г (0,01 моль) бис(трифенилфосфин)(малеиновый ангидрид)палладия. Затем в систему подают аллен (57,5 г = 1,40 моль). Автоклав нагревают до 145 °C в течение 5 ч. Полученный раствор перегоняют с помощью 24-дюймовой колонки с вращающейся металлической лентой. Выделяют 45,6 г (выход 25%) целевого 3-метил-эксотрицикло[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]нонадиена-3,7, а также значительное количество высококипящего неидентифицированного продукта (Т. кип. 53–54 °C/0,12 мм рт. ст.).

### Способ 2 [2a]



Раствор 3,5 г (4,5 ммоль) бис(трифенилфосфин)(малеиновый ангидрид)палладия(0) в 264 мл (2700 ммоль) норборнадиена помещают в атмосфере аргона(азота) в стальной автоклав емкостью 400 см<sup>3</sup>. Затем в систему подают аллен (23 г = 563 ммоль). Автоклав нагревают до 145 °C в течение 5 ч при постоянном встряхивании. Полученный раствор перегоняют (20 мм рт. ст.). Дистиллят подвергают затем ректификации на 18-дюймовой (18 × 25,4 мм) колонке с вращающейся лентой. Целевой продукт выделяют в количестве 12,8 г.

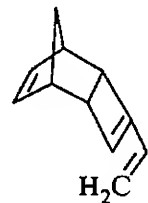
### Способ 2 [26]

Раствор 25 мл (250 ммоль) норборнадиена, 2 г (50 ммоль) аллена и 0,365 г (0,5 ммоль) бис(трифенилфосфин)(малеиновый ангидрид)палладия(0) в 35 мл бензола нагревают при 145 °C в течение 6 ч в автоклаве из нержавеющей стали (марка "Hastelloy"). По окончании реакции разбавляют бензолом до объема 100 см<sup>3</sup> и анализируют с помощью ГЖХ, согласно которой выход целевого нонадиена составляет 53,0%.

## Литература

1. Coulson D.R. // J. Org. Chem. 1972. V. 37. N 8. P. 1253.  
Колхаун Х.М., Холтон Д., Томпсон Д., Тагг М. Новые пути органического синтеза. Практическое использование переходных металлов. Пер. с англ. М.: Химия. 1989. С. 87 (400 с.).
2. Coulson D.R. Pat. US 3 760016 (1973); С. А. 1974. V. 80, 60796а. РЖХим. 1974. Т. 18, H165П.

### 3-ВИНИЛ-эндо-ТРИЦИКЛО[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]НОНАДИЕН-3,7



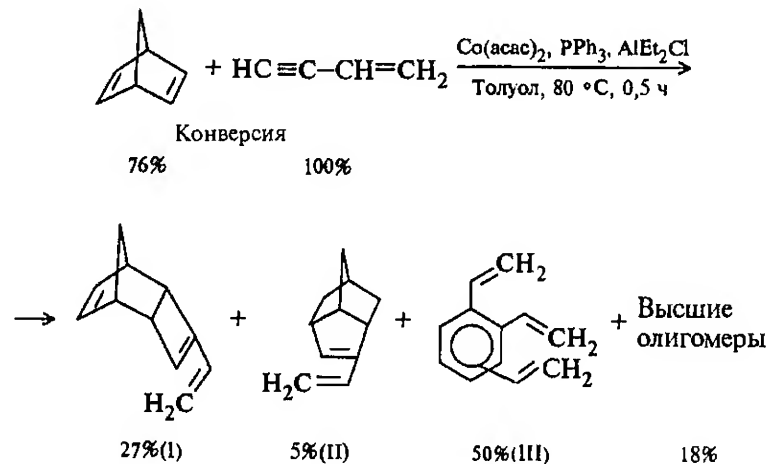
$C_{11}H_{12}$

$M = 144,2158$

Т. кип. 76 °C/18 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,5286$  [1]

#### Получение [1]



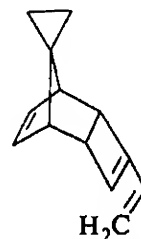
В автоклав емкостью 20 мл, охлажденный до  $-78$  °C, в токе аргона помещают 0,045 г (0,175 ммоль)  $Co(acac)_2$ , 0,069 г (0,263 ммоль)  $PPh_3$ , 3,22 г (35 ммоль) норборнадиена и охлажденный до  $-78$  °C раствор 2,2 г (42,3 ммоль) винилацетилена в 8 мл абсолютного толуола. Затем в автоклав в токе аргона вводят 1,8 мл 0,97 М раствора  $AlEt_2Cl$  в толуоле и нагревают при 80 °C в течение 30 мин. После охлаждения до комнатной температуры к содержимому автоклава добавляют 1 мл этанола. Деактивированный катализатор отделяют от продуктов реакции, пропуская реакционную смесь, разбавленную 60 мл диэтилового эфира, через колонку, заполненную силикагелем (18 г, 40–100 мкм).

Колонку промывают 50 мл эфира. Полученный раствор упаривают. Остаток перегоняют в вакууме. Получают 1,61 г (32%) смеси продуктов 3-винил-эндо-трицикло[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]нонадиена-3,7 (I) и 8-винилтетрацикло[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]нонена-8 (II) в соотноше-

нии 5,4:1, а также 1,2,3(4)-тривинилбензол (III) (50%). Остаток (18%) составляют высшие олигомеры. Разделение и очистку продуктов смеси проводят с помощью препаративной ГЖХ. Продукт I выделяют 96–98%-й чистоты (выход 27%). (Внимание! Продукт I малоустойчив на воздухе. Через 2–3 дня превращается в полимер.)

Аналогично из 7-спироциклопропилнорборнадиена (3 г = 25,4 ммоль) и винилацетилена (1,6 г = 31 ммоль) получают следующие соединения.

### 3-ВИНИЛ-эндо-ТРИЦИКЛО[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]НОНА-3,7-ДИЕН-9-СПИРО-1'-ЦИКЛОПРОПАН (IV)



$C_{13}H_{14}$

$M = 170,2536$

Т. кип. 98 °C/15 мм рт. ст.

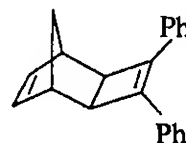
$n_D^{20} = 1,5306$  [1]

А также 8-винилтетрацикло[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]нон-8-ен-5-спиро-1'-циклопропан (V) (IV + V = 0,94 г = 28,2%, IV:V = 6:1), 1,2,3(4)-тривинилбензол (VI) (0,8 г = 21,8%) и высшие олигомеры (21,8%). Содержание продуктов в реакционной смеси составляет (ГЖХ) 24%(IV), 5%(V), 50%(VI). (Внимание! Соединение IV малоустойчиво при хранении на воздухе. Через 2–3 дня превращается в полимер.)

#### Литература

1. Джемилев У.М., Хуснутдинов Р.И., Муслимов З.С., Толстиков Г.А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. №5. С. 1061.  
Муслимов З.С. Дисс. на соиск. ... канд. хим. наук. Уфа, ИХ БНЦ УрО РАН. 1988.

### 7,8-ДИФЕНИЛ-экзо-ТРИЦИКЛО[4.2.1<sup>2,5</sup>.0]НОНАДИЕН-3,7



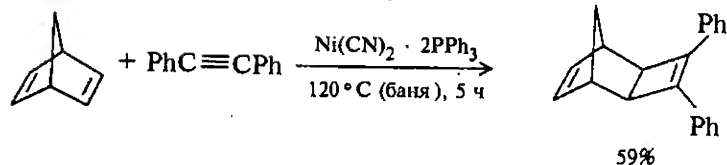
$C_{21}H_{18}$

$M = 270,4$

Т. пл. 77–80 °C

УФ-Спектр ( $\lambda_{\max}$ , мкм ( $\epsilon$ ),  $CHCl_3$ ): 311 (28800).

# Получение



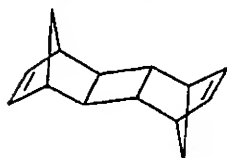
(на превращ. дифенилацетилен)

Кипятят 3 г (16,8 ммоль) дифенилацетилена в атмосфере инертного газа с обратным холодильником (Т. бани 120 °С) с 7 г (77 ммоль) норборнадиена и 0,2 г катализатора  $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{PPh}_3$  в течение 5 ч. По окончании реакции удаляют избыток непрореагировавшего НБД. Остаток фракционируют в вакууме. Фракция 1 содержит димер норборнадиена. Фракцию 2 (Т. кип. 130 °С/5·10<sup>-4</sup> мм рт. ст.) перегоняют дважды, после чего полученный продукт перекристаллизуют из метанола. Получают образец (Т. пл. 77 – 80 °С) с выходом 3,0 г = 59% на превращенный дифенилацетилен.

# Литература

1. Schrauzer G.N., Glockner P. // Chem. Ber. 1964. Bd. 97. N 9. S. 2451.

экзо, транс, экзо-ПЕНТАЦИКЛО[8.2.1.1<sup>4,7</sup>.0<sup>2,9</sup>.0<sup>3,8</sup>]ТЕТРАДЕКАДИЕН-5,11



$\text{C}_{14}\text{H}_{16}$

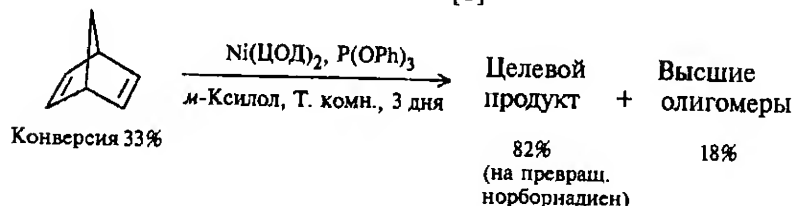
$M = 184,2804$

Т. пл. 67–68 °С [2, 3, 5, 6]

66–67 °С [1]

# Получение

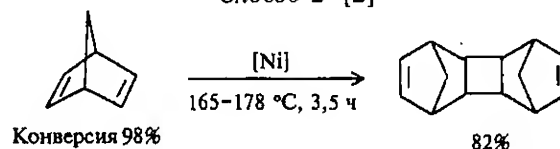
Способ 1 [1]



Растворяют 0,4 г (1,3 ммоль)  $\text{Ni}(\text{ЦОД})_2$  и 0,5 г (1,3 ммоль) трифенилфосфита при 0 °С в смеси из 42,0 г *m*-ксилола и 46,0 г (0,5 моль) норборнадиена. Раствор красно-коричневого цвета нагревают до комнатной температуры и выдерживают в течение 3-х дней. Затем катализатор дезактивируют, добавляя 0,3 г серы.

Реакционную смесь фракционируют (давление 10<sup>-4</sup> мм рт. ст.). Растворитель (*m*-ксилол) полностью возвращают –100%. Фракцию 1 составляют 71,1 г (30 °С/10<sup>-4</sup> мм рт. ст.), фракцию 2 – 12,0 г (45 °С/10<sup>-4</sup> мм рт. ст.). Остаток составляет 5,3 г при потерях 0,8 г. Из фракции 2 выделяют кристаллическую субстанцию, которую 3 раза кристаллизуют из эфира. Получают целевой продукт с выходом 82% (при конверсии НБД 33%) и чистотой 98,1% (ГХ).

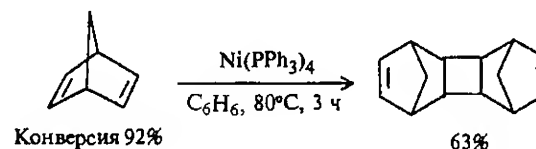
Способ 2 [2]



В литровый автоклав, снабженный мешалкой, в инертной атмосфере загружают 706 г (7,7 моль) норборнадиена, содержащего 3 г 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола (антиоксидант) и 6,25 г (0,004 моль)  $[\text{Ni}]$  – тетраakis{три(2-этилгексил)фосфит}никеля(0). Температуру реакционной смеси устанавливают в интервале 165–178 °С и выдерживают в течение 3,5 ч. Затем смесь продуктов (681 г) перегоняют.

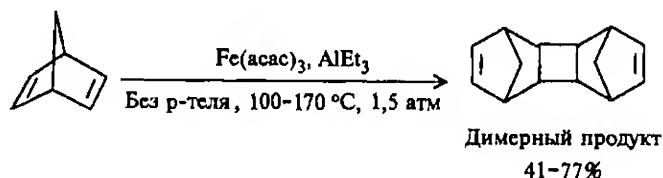
Получают 543 г димерного продукта – пентацикло-[8.2.1.1<sup>4,7</sup>.0<sup>2,9</sup>.0<sup>3,8</sup>]тетрадекадиена-5,11 (Т. кип. 131,5–133,5 °С/20 мм рт. ст.,  $n_D^{20} = 1,5412$ –1,5428); 19,6 г составляют исходный реагент и 118 г – кубовый остаток. Выход димерного продукта 82% при конверсии НБД 98%. По данным ЯМР-спектроскопии димерный продукт представляет смесь трех изомеров: А (26,3%), В (68,8%) и С (7,1%). Изомер А, кипящий при самой низкой температуре, концентрируют в ходе перегонки и очищают фракционированной кристаллизацией с последующей перекристаллизацией из метанола (Т. пл. 67–68 °С). Два других изомера (В и С), кипящие при более высокой температуре, концентрируют с помощью препаративной ГЖХ. Продукт в дистилляционном кубе состоит в основном из низкомолекулярного полимера НБД с молекулярной массой 1293±60.

Способ 3 [3а]



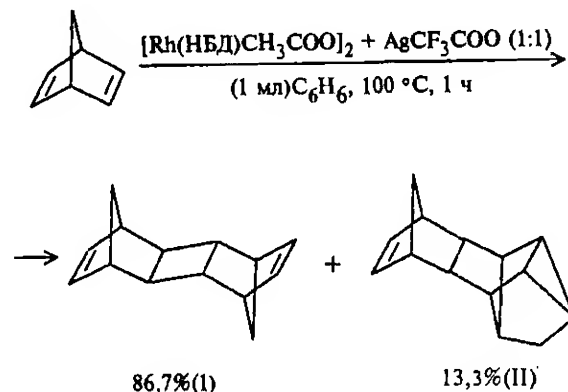
К раствору 2 г (1,8 ммоль) тетраakis(трифенилфосфин)никеля в 80 мл абсолютного бензола добавляют 90 г (0,98 моль) норборнадиена. Смесь выдерживают 3 ч при 80 °С и перегоняют с водяным паром. Органический слой погоня фракционируют и получают 10 г исходного НБД и 50 г вещества (Т. кип. 50 °С/0,001 мм рт. ст.), являющегося по данным ИК-спектро-скопии и химическим свойствам пентацикло[8.2.1.0<sup>2,9</sup>.0<sup>3,8</sup>.1<sup>4,7</sup>]-тетрадекадиеном-5,11. Методом препаративной ГЖХ полу-ченный продукт разделяют на изомеры: I – Т. кип. 67–68 °С (продукт гидрирования, Т. пл. 56–58 °С); II – Т. кип. 75 °С/0,2 мм рт. ст.,  $n_D^{20} = 1,5427$ , Т. пл. 86–89 °С с пере-группировкой (продукт гидрирования, Т. пл. 37–40 °С); III – Т. кип. 76 °С/0,2 мм рт. ст.,  $n_D^{20} = 1,5476$ . Общий выход димеров составляет 63%. В остатке после фракционирования получают 4 г (5%) октацикло[14.2.1.0<sup>2,15</sup>.0<sup>3,14</sup>.1<sup>4,13</sup>.0<sup>5,12</sup>.0<sup>6,11</sup>.1<sup>7,10</sup>]-генейкоза-диена-8,17 (тример НБД, Т. пл. 201 °С).

#### Способ 4 [36]



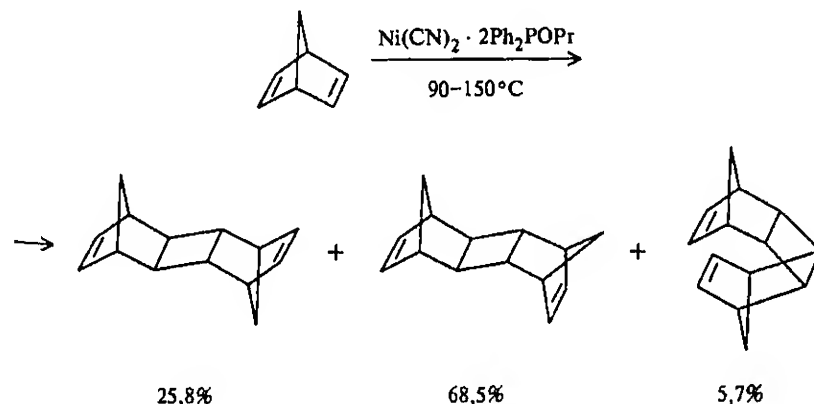
Рассчитанное количество  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  растворяют в НБД (3/5 от всего количества, взятого для димеризации), раствор фильтруют и помещают в автоклав, объем которого в 4 раза больше объема НБД. Автоклав эвакуируют и нагревают на водяной бане до 80 °С. Из баланса в автоклав подают раствор  $\text{AlEt}_3$  в остальном количестве НБД под давлением 1,5 атм. Давление быстро возрастает до 3 атм, а затем падает до нуля. Автоклав нагревают на масляной бане при постоянной температуре (100, 120, 150 и 170 °С). Продукт перегоняют в высоком вакууме. Выход димерного продукта НБД зависит от времени и температуры реакции.

#### Способ 5 [4]



Вакуумированная ампула; активность катализатора =  $\frac{\text{моль димера}}{\text{моль Rh}_2 \cdot \text{ч}} = 0,3$ . При использовании в качестве растворителя ацетона и катализатора  $[\text{Rh}(\text{НБД})\text{CH}_3\text{COO}]_2$  (активность = 0,7) выходы продуктов I и II распределяются в соотношении 73,4:26,6.

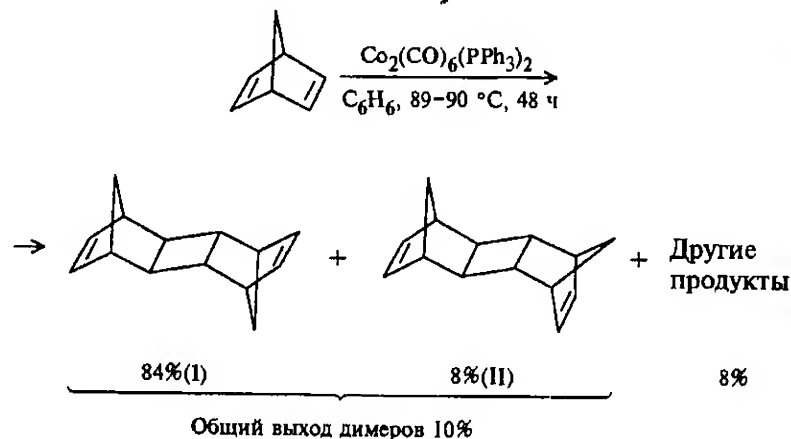
#### Способ 6 [5]



Кипячением 30 г  $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{Ph}_2\text{PnPr}$  и 3000 г НБД в азоте при 90–150 °С получают 2552 г димера НБД в виде смеси 25,8% экзо,транс,экзо-, 68,5% экзо,транс,эндо- и 5,7% эндо,транс,эндо-изомеров.



Способ 7 [6]



Кипятят 270 г (2,93 моль) норборнадиена (НБД) (Т. кип. 89-90 °С), 240 г бензола (абсолютный и свежеперегнанный) и 6 г (0,0074 моль) гексакарбонилбис(трифенилфосфин)дикоальта(0) при перемешивании в инертной среде с обратным холодильником в течение 48 ч. Затем реакционную смесь обрабатывают разбавленной HCl, после чего проводят разделение органической и водной частей смеси. Водную часть дважды экстрагируют эфиром. Объединенные органические части обрабатывают водным Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, затем сушат безводным Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, фильтруют и упаривают.

ГХ-Анализ жидкого остатка свидетельствует о том, что летучая часть реакционной смеси содержит 84% целевого *экзо-транс-экзо-пентацикло[8.2.1.1<sup>4,7</sup>.0<sup>2,9</sup>.0<sup>3,8</sup>]*тетрадекадиена-5,11 (I) и 8% продукта II – его *экзо-транс-эндо-изомера*. 8% составляют другие димерные и тримерные продукты. Общий выход димеров I и II равен 10%. Тонкое фракционирование на 24-дюймовой колонке с вращающейся металлической лентой приводит к получению 26,5 г димеров (0,144 моль, общий выход 10%, средний погон, Т. кип. 115 °С/10 мм рт. ст.). Дальнейшее разделение и очистку проводят с помощью препаративной ГХ (колонка 6 м, полидиэтиламиносукцинат, Хромосорб W, газ-носитель гелий, 195 °С).

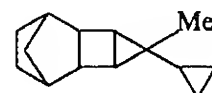
Полученный димер I (> 99% чистоты, ГХ) имеет Т. пл. 67-68 °С. Димер II (масло, 96%-й чистоты) охарактеризован методами ЯМР- и ИК-спектроскопий. [ИК-Спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 707, 1560.] Восстановление димера II палладием на угле в этаноле приводит к образованию твердого вещества (белые пластинки из этанола, Т. пл. 38-39 °С), что соответствует образованию *экзо-*

*транс-эндо-изомера* димера НБД. Восстановление димера I палладием на угле в этаноле приводит к образованию твердого вещества (белые иглы, Т. пл. 63,5-64 °С), что подтверждает структуру тетрадекана *экзо,транс,экзо-конфигурации*.

Литература

1. Meyer R.-V. Dissertation. Ruhr-Universität. Bochum, 1973.
2. Cannel L.G. Pat. US 3 258502 (1966) [Shell Int. Res. Maatschappij N. V. Appl. Neth. 6 506276 (1965)]. С. А. 1966. V. 64. № 8, 11104d.
3. a) Müller E.W., Beecken H., Korté F. W., August G.K. Shell Int. Res. Maatschappij N.V. Pat. Ger. 1 197083 (1966). РЖХим. 1967. Т. 6, Н75П.
- 6) Müller E.W., Korté F.A.G.K. Pat. Ger. 1 231695 (1967). Доп. к Pat. Ger. 1 197083 (1966). РЖХим. 1968. Т. 14, Н157П.
- Shell Int. Res. Maatschappij N.V. Pat. Belg. 626407 (1963). С. А. 1964. V. 60. № 11, 13164g.
4. Azbel B.I., Goldshleger N.F., Khidekel M.L.//J. Mol. Cat. 1987. V. 40. № 1. P. 50.
- Шульпин Г.Б. Органические реакции, катализируемые комплексами переходных металлов. М.: Наука, 1988. С. 139. (285 с.).
5. Risk E.A., Pruett R.L. Pat. US 3 458550 (1969). С. А. 1970. V. 72, 25572n.
6. Arnold D.R., Trecker D.J., Whipple E.B.//J. Am. Chem. Soc. 1965. V. 87. № 12. P. 2596.

4-МЕТИЛ-4-ЦИКЛОПРОПИЛ-*экзо,транс*-  
ТЕТРАЦИКЛО[5.2.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,5</sup>]ДЕКАН



C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>

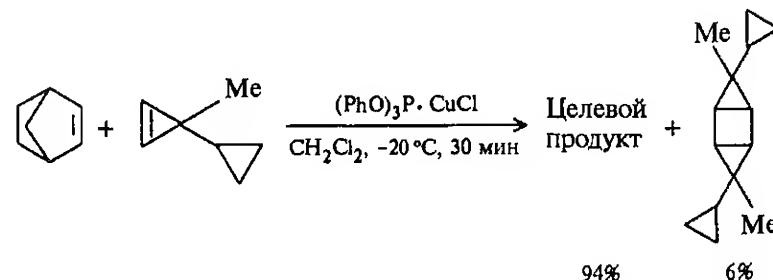
M = 188,312

Т. кип. 77-78 °С/1 мм рт. ст.

n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5100 [1]

Бесцветная жидкость

Получение [1]



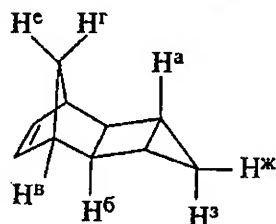
К раствору 0,94 г (10 ммоль) 3-метил-3-циклопропилциклопропена и 6 г (63 ммоль) норборнена (НБ) в 4 мл

метиленхлорида в атмосфере аргона при  $-20^{\circ}\text{C}$  добавляют 0,04 г (0,1 ммоль)  $(\text{PhO})_3\text{P} \cdot \text{CuCl}^*$ . Образующуюся практически бесцветную смесь перемешивают 30 мин при  $-20^{\circ}\text{C}$ . Затем избыток НБ и растворитель отгоняют, к остатку добавляют 10 мл пентана и затем фильтруют через силикагель. Перегонкой в вакууме выделяют целевой продукт с выходом 94% (1,76 г, 96% чистоты, ГХ). В качестве побочного продукта образуется циклодимер циклопропена 3,6-диметил-3,6-дициклопропил-трицикло[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]гексан (~6%).

#### Литература

1. Долгий И. Е., Томилов Ю. И., Цветкова Н. М. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 4. С. 958; 1987. № 7. С. 1534. Цветкова Н. М. Дисс. на соиск. ... канд. хим. наук. Москва, ИОХ РАН. 1986.
2. Nishizawa Y. Bull. Chem. Soc. Japan. 1961. V. 34. № 8. P. 1170.

#### экзо,транс-ТЕТРАЦИКЛО[5.2.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,5</sup>]ДЕЦЕН-8



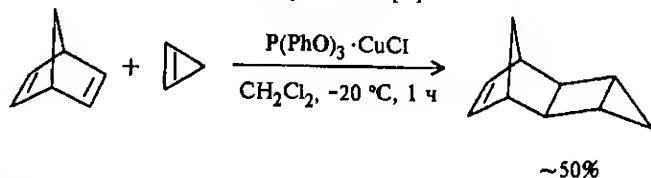
$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$

$M = 132,2048$

Бесцветная жидкость

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.,  $\text{CDCl}_3$ ): 0,65 д. т ( $J_{\text{аз}} = 1,3$  Гц,  $J_{\text{жж}} = 3,9$  Гц;  $\text{H}^3$ ); 0,90 д. т ( $J_{\text{аж}} = 5,6$ ;  $J_{\text{жж}} = 3,9$  Гц;  $\text{H}^*$ ); 1,27 уш. д ( $J_{\text{ге}} = 8,6$  Гц;  $\text{H}^e$ ); 1,31 д. д ( $J_{\text{аб}} = 2,0$ ;  $J_{\text{аж}} = 5,6$ ;  $J_{\text{аз}} = 1,3$  Гц;  $\text{H}^a$ ); 1,53 м ( $\text{H}^b$ ); 2,21 уш. д ( $J_{\text{ге}} = 8,6$ ;  $\text{H}^g$ ); 2,68 м ( $\text{H}^b$ ).

#### Получение [1]



Незамещенный циклопропен (1 г), полученный согласно [2] из 2 г аллилхлорида и 1 г  $\text{NaNH}_2$ , пропускают с током аргона в

\*Однохлорную медь  $\text{CuCl}$  готовят разбавлением дистиллированной водой ее концентрированного хлороводородного раствора. Белый осадок фильтруют, промывают ацетоном или этанолом, затем метиленхлоридом и сушат в токе аргона.

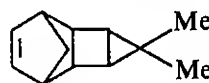
Трифенилфосфитмедьхлорид  $(\text{PhO})_3\text{P} \cdot \text{CuCl}$  получают из свежесозданной  $\text{CuCl}$  и перегнанного трифенилфосфита согласно [2].

раствор 0,5 г норборнадиена (НБД) и 5 мг  $\text{P}(\text{PhO})_3 \cdot \text{CuCl}$  [3] в 3 мл метиленхлорида при  $-20^{\circ}\text{C}$ . Через 1 ч растворитель удаляют, к остатку прибавляют 5 мл пентана, затем фильтруют через слой силикагеля и отгоняют пентан и избыток НБД. Остаток (0,11 г), представляющий собой бесцветную жидкость, по данным ГЖХ и спектрам ЯМР, является практически чистым целевым циклоаддуктом. экзо,транс-Тетрацикло-[5.2.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,5</sup>]децен-8 получают с выходом 50% в расчете на образующийся в реакции циклопропен.

#### Литература

1. Цветкова Н. М. Дисс. на соиск. ... канд. хим. наук. Москва, ИОХ РАН, 1986.
2. Closs G. L., Krantz K. D. // J. Org. Chem. 1966. V. 31. P. 638.
3. Nishizawa Y. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1961. V. 34. № 8. P. 1170.

#### 4,4-ДИМЕТИЛ-экзо,транс-ТЕТРАЦИКЛО[5.2.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,5</sup>]ДЕЦЕН-8



$\text{C}_{12}\text{H}_{16}$

$M = 160,2584$

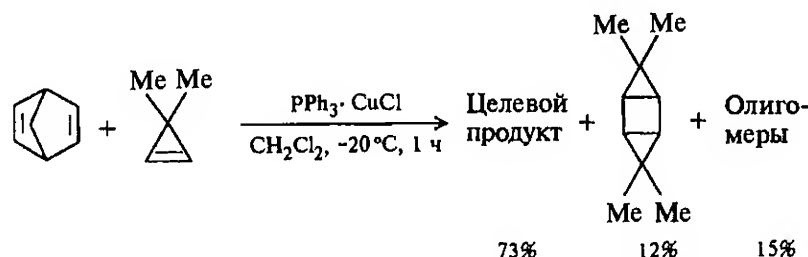
Т. кип.  $53-54^{\circ}\text{C}/31$  мм рт. ст.

$92-93^{\circ}\text{C}/20$  мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,4977$

$d_4^{20} = 0,9495$  [1]

#### Получение [1]



К раствору 0,81 г (12 ммоль) 3,3-диметилциклопропена и 6,6 г (72 ммоль) норборнадиена в 4 мл метиленхлорида при  $-20^{\circ}\text{C}$  добавляют 0,04 г (0,12 ммоль)  $\text{PPh}_3 \cdot \text{CuCl}^*$ , после чего

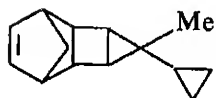
\*Трифенилфосфинмедьхлорид  $\text{PPh}_3 \cdot \text{CuCl}$  получают из свежесозданной  $\text{CuCl}$  и трифенилфосфина, согласно [2].

смесь перемешивают в атмосфере аргона в течение 1 ч. Затем растворитель отгоняют. К остатку добавляют 10 мл пентана и фильтруют через силикагель. Пентан отгоняют. Перегонкой в вакууме выделяют 0,09 г (12%) 3,3,6,6-тетраметилтрицикло-[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]гексана (Т. кип. 80 °С/82 мм рт. ст.) и затем целевой 4,4-диметил-экс, транс-тетрацикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,5</sup>]децен-8 с выходом 73% (1,39 г, 98%-й чистоты, ГЖХ). Высшие олигомеры составляют 15%.

#### Литература

1. Долгий И. Е., Томилов Ю. В., Цветкова Н. М. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 4. С. 958; 1987. № 7. С. 1534. Цветкова Н. М. Дисс. на соиск. ... канд. хим. наук. Москва, ИОХ РАН, 1986.
2. Nishizawa Y. Bull. Chem. Soc. Japan. 1961. V. 34. № 8. P. 1170.

#### 4-МЕТИЛ-4-ЦИКЛОПРОПИЛ-экс, транс- ТЕТРАЦИКЛО[5.2.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,5</sup>]ДЕЦЕН-8



$C_{14}H_{18}$

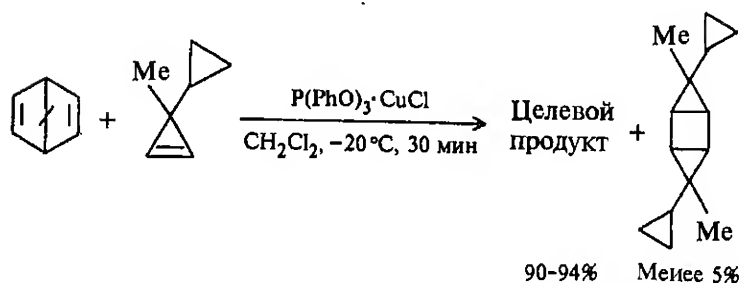
$M = 186,2962$

Т. кип. 78–79 °С/1 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,5160$  [1]

#### Получение

##### Способ 1 [1]



К раствору 4,7 г (50 ммоль) 3-метил-3-циклопропилциклопропена и 28,5 г (0,3 моль) норборнадиена (НБД) в 20 мл метилхлорида при –20 °С добавляют 0,2 г (0,5 ммоль)  $P(PhO)_3 \cdot CuCl$  [2] или 0,15 г (0,5 ммоль)  $PPh_3 \cdot CuCl^*$  [2].

\* Получение см. 4-Метил-4-циклопропил-экс, транс-тетрацикло-[5.2.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,5</sup>]декан,  $C_{14}H_{20}$ , [C<sub>4</sub>] и 4,4-Диметил-экс, транс-тетрацикло-[5.2.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,5</sup>]децен-8,  $C_{12}H_{16}$ , [C<sub>4</sub>].

Образовавшуюся смесь перемешивают в течение 30 мин при –20 °С. Затем отгоняют растворитель и избыток НБД. К остатку добавляют 10 мл пентана и затем смесь фильтруют через силикагель. Перегонкой в вакууме получают целевой 4-метил-4-циклопропил-экс, транс-тетрацикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,5</sup>]децен-8 (I) с выходом 94% (8,8 г, 98%-й чистоты, ГЖХ). В качестве побочного продукта (менее 5%) получают 3,6-диметил-3,6-дициклопропилтрицикло[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]гексан (циклодимер циклопропена).

##### Способ 2 [1]

Аналогично, из 0,47 г (5 ммоль) циклопропена и 1,9 г (20 ммоль) НБД в 2 мл метилхлорида при –20 °С в присутствии 0,015 г (0,05 ммоль)  $PPh_3 \cdot CuCl$  получают 0,87 г (93%) целевого продукта.

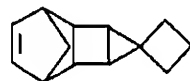
##### Способ 3 [1]

В аналогичных условиях (–20 °С), но в отсутствие растворителя из 0,94 г (10 ммоль) циклопропена и 9,2 г (100 ммоль) НБД в присутствии 0,04 г (0,1 ммоль)  $P(PhO)_3 \cdot CuCl$  после соответствующей обработки и перегонки в вакууме получают 1,78 г (96%) целевого продукта.

#### Литература

1. Долгий И. Е., Томилов Ю. В., Цветкова Н. М. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 4. С. 958; № 7. С. 1534. Цветкова Н. М. Дисс. на соиск. ... канд. хим. наук. Москва, ИОХ РАН, 1986.
2. Nishizawa Y. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1961. V. 34. № 8. P. 1170.

#### экс, транс-ТЕТРАЦИКЛО[5.2.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,5</sup>]ДЕЦ-8-ЕН-4-СПИРО-1'- ЦИКЛОБУТАН



$C_{13}H_{16}$

$M = 172,2694$

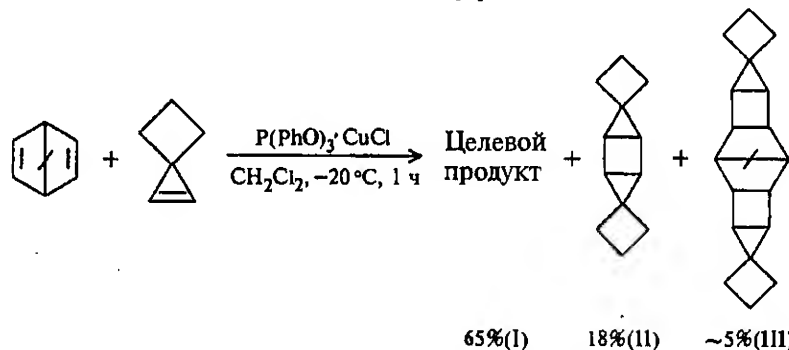
Т. кип. 62–63 °С/1 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,5213$  [1]

$d_4^{20} = 1,0104$

## Получение

### Способ 1 [1]



К раствору 4,8 г (0,06 моль) спиро[2.3]гексена-1 и 11 г (0,12 моль) норборнадиена (НБД) в 15 мл метилхлорида при  $-20^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона добавляют 0,24 г (0,6 ммоль)  $\text{P(PhO)}_3 \cdot \text{CuCl}^*$  [2]. Смесь перемешивают в течение 1 ч. Затем отгоняют растворитель. К остатку добавляют 10 мл пентана и фильтруют смесь через силикагель. Пентан отгоняют. Перегонкой в вакууме выделяют 0,86 г (18%) циклобутан-1-спиро-3'-трицикло[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]гексан-6'-спиро-1''-циклобутана (II) (Т. кип.  $80-83^\circ\text{C}/7 \text{ мм рт. ст.}$ ) и 6,7 г (96%-й чистоты, ГЖХ) целевого продукта I с выходом 65%. Из кубового остатка с помощью препаративной ТСХ (элюент – гексан:эфир = 8:1) выделяют 0,4 г (~5%) циклобутан-1-спиро-4'-гексацикло[5.5.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,5</sup>.0<sup>8,12</sup>.0<sup>9,11</sup>]тридекан-10'-спиро-1''-циклобутана (III) (бесцветные кристаллы из ацетона, Т. пл.  $114-115^\circ\text{C}$ ). Высшие олигомеры составляют 12%.

### Способ 2 [1]

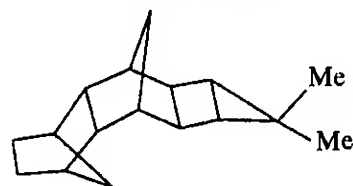
В аналогичных условиях при 6-кратном мольном избытке НБД получают только продукты I и II с выходом 70% и 25% соответственно.

## Литература

1. Цветкова Н. М. Дисс. на соиск. ... канд. хим. наук. Москва, ИОХ РАН. 1986. Томилов Ю. В., Бордаков В. Г., Цветкова Н. М. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 7. С. 1534.
2. Nishizawa Y. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1961. V. 34. N 8. P. 1170.

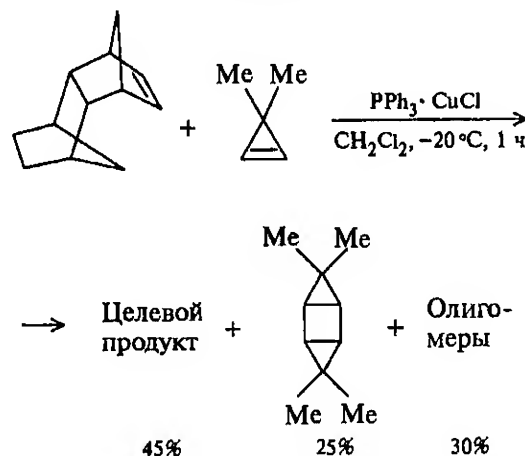
\*Получение см. 4-Метил-4-циклопропил-экзо, транс-тетрацикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,5</sup>]декан,  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}$ , [C<sub>4</sub>].

## 6,6-ДИМЕТИЛ-экзо, транс-ГЕКСАЦИКЛО[9.2.1.1<sup>3,9</sup>.0<sup>2,10</sup>.0<sup>4,8</sup>.0<sup>5,7</sup>]ПЕНТАДЕКАН



$M = 228,3766$   
 Т. кип.  $97-100^\circ\text{C}/1 \text{ мм рт. ст.}$   
 Т. пл.  $44^\circ\text{C}$   
 $n_D^{20} = 1,5294$  [1]  
 $d_4^{20} = 1,0327$

## Получение [1]



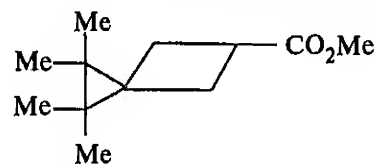
К раствору 1,02 г (15 ммоль) 3,3-диметилциклопропена и 14,4 г (90 ммоль) тетрацикло[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,1</sup>]додецена-4 в 10 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $-20^\circ\text{C}$  добавляют 0,05 г (0,15 ммоль)  $\text{PPh}_3 \cdot \text{CuCl}^*$  [2] и перемешивают в атмосфере аргона 1 ч. Затем растворитель отгоняют. К остатку добавляют 10 мл пентана и фильтруют через силикагель. Пентан отгоняют. Перегонкой в вакууме сначала отгоняют избыток олефина, затем выделяют 3,3,6,6-тетраметилтрицикло[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]гексан (0,25 г = 25%) и целевой пентадекан с выходом 45% (1,5 г, 98%-й чистоты, ГЖХ). Высшие олигомеры составляют 30%.

\*Получение см. 4,4-Диметил-экзо, транс-тетрацикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,5</sup>]доцен-8,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}$ , [C<sub>4</sub>].

# Литература

1. Цветкова Н. М. Дисс. на соиск. ... канд. хим. наук. Москва, ИОХ РАН, 1986.
2. Nishizawa Y. // Bull. Chem. Soc. Japan, 1961. V. 34. N 8. P. 1170.

## 1,1,2,2-ТЕТРАМЕТИЛ-5-КАРБОМЕТОКСИСПИРО[2.3]ГЕКСАН



$C_{12}H_{20}O_2$

$M = 196,3$

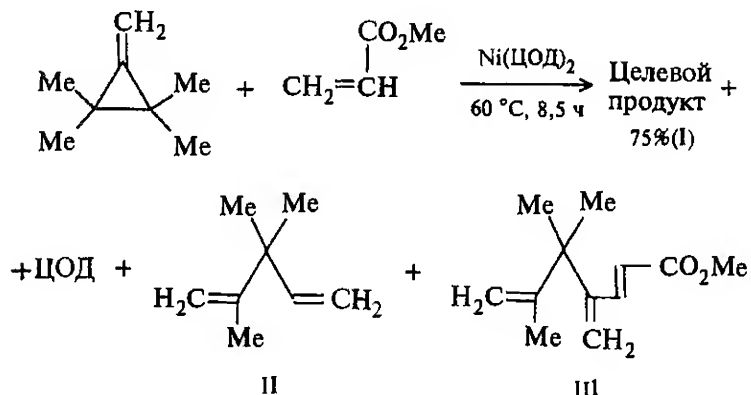
Т. кип. 48–50 °С/1 мм рт. ст.

ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 1730 (C=O).

Спектр ЯМР  $^1H$  (8, м. д.,  $CCl_4$ , 80 МГц, ТМС, 97,9%-й чистоты, ГХ): 3,63 с (3Н); 2,94 м (1Н); 2,10 дд ( $J = 9,0$  и  $7,5$  Гц, 4Н); [0,87 с, 0,83 с (12Н)].

## Получение

### Способ 1 [1]



К смеси 0,65 г (2,36 ммоль)  $Ni(ЦОД)_2$  и 13,8 г (161 ммоль) метилакрилата в атмосфере аргона при 60 °С в течение получаса прикапывают 8,9 г (81 ммоль) 1,1,2,2-тетраметил-3-метиленициклопропана. После 8 ч перемешивания при 60 °С смесь перегоняют.

**Фракция 1** (9,6 г, бесцветная жидкость, Т. кип. до 25 °С/0,1 мм рт. ст.) содержит (ГХ) 70,9% метилакрилата, 0,7% исходного циклопропана, 13,5% 2,3,3-триметилпентадиена-1,4 (II) [2] [всего 1,3 г = 14,5%], 6,9% ЦОД, 2,0% 1,1,2,2-тетраметил-5-карбометоксиспиро[2.3]гексана (I), а также неидентифицированные продукты (6,0%, 4 пика).

**Фракция 2** (12 г, Т. кип. 48–50 °С/0,1 мм рт. ст.) содержит (ГХ) 95,9% целевого продукта I [11,9 г = 75%], 0,5% 4,4,5-триметил-3-метиленигепта-1,5-диен-1-метилкарбоксилата (III)\*\*а также 3,6% (5 пиков) неидентифицированных продуктов (0,75 г, темный твердый остаток).

\*\*Спектр ЯМР  $^1H$  (8, м. д.,  $CCl_4$ , 80 МГц, ТМС, 98,9%-й чистоты, ГХ): 7,10 д ( $J = 16$  Гц, 1Н); 6,02 д ( $J = 16$  Гц, 1Н); 5,42 с (1Н); 5,17 с (1Н); 4,90 м (2Н); 3,67 с (3Н); 1,62 шир. с (3Н); 1,25 с (6Н).

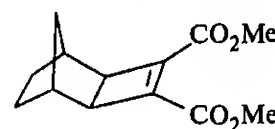
### Способ 2 [1]

Использование 0,26 г (0,71 ммоль)  $Ni(ЦОД)_2$ , 27,3 г (318 ммоль) метилакрилата и 15,9 г (145 ммоль) исходного 1,1,2,2-тетраметил-3-метиленициклопропана (конверсия 55%) приводит за 5 ч при 40 °С к получению целевого продукта I (Т. кип. 30–40 °С/0,01 мм рт. ст., 91,5%-й чистоты, ГХ). 6,3 и 2,2% в смеси составляют продукт III и неидентифицированные продукты, соответственно. Разделение и очистку продуктов проводят с помощью препаративной ГХ (колонка 6 м ХЕ60, Ø 20 мм, 850 мл  $N_2$ /мин, 140 °С).

## Литература

1. Binger A., Brinkmann A., Wedemann P. // Chem. Ber. 1983. Bd. 116. N 8. S. 2920.
2. Cywinsky N. F. // J. Org. Chem. 1965. V. 30. N 2. P. 361.

## 3,4-ДИКАРБОМЕТОКСИ-ЭКСО-ТРИЦИКЛО[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]НОНЕН-3



$C_{13}H_{16}O_4$

$M = 236,267$

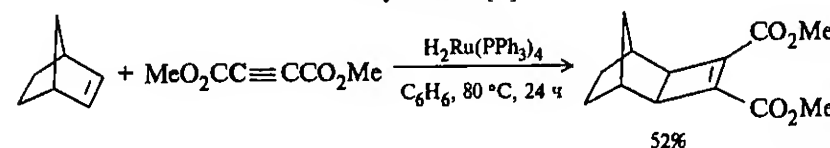
Т. кип. 80–85 °С/0,1 мм рт. ст. [2]

Бесцветное масло

ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ,  $CCl_4$ ): 3000, 1740, 1640, 1440, 1330, 1280, 1200, 1170, 1130, 1050.

УФ-Спектр [ $\lambda_{max}$ , нм, (ε)]: 239 (6400).

## Получение [1]

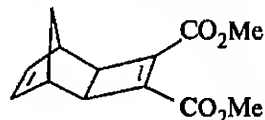


Нагревают при 80 °С в течение 24 ч в ампуле, предварительно промытой аргоном, 0,23 г (0,20 ммоль)  $H_2Ru(PPh_3)_4$ , 10 мл

бензола, 0,94 г (10 ммоль) норборнена и 1,42 г (10 ммоль) диметилацетилендикарбоксилата. После удаления растворителя в вакууме целевой продукт выделяют перегонкой при пониженном давлении (или перекристаллизацией из метанола) с выходом 52% (на взятый в реакцию норборнен).

Аналогично (параметры реакций см. в табл. 17) из соответствующего диена и диметилацетилендикарбоксилата получают следующие соединения.

**3,4-ДИКАРБОМЕТОКСИ-экс-0-ТРИЦИКЛО[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]НОНАДИЕН-3,7 (I)**  
 $C_{13}H_{14}O_4$



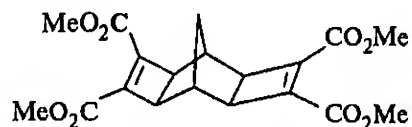
$M = 234,2512$

Т. кип. 93–99 °C/0,2 мм рт. ст. [3]

УФ-Спектр [ $\lambda_{\text{макс}}$ , нм, (ε)]: 268 (1910).

Выделяют перегонкой при пониженном давлении.

**3,4,8,9-ТЕТРАКАРБОМЕТОКСИ-экс-0,экс-0-ТЕТРАЦИКЛО[4.4.1.0<sup>2,5</sup>.0<sup>7,10</sup>]УНДЕКАДИЕН-3,8 (II)**  
 $C_{19}H_{20}O_8$



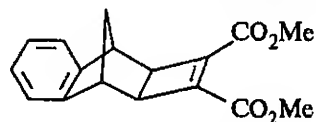
$M = 376,3622$

Т. пл. 142–143 °C [1]

ИК-Спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>, KBr): 1738, 1715 (C=O), 1628 (C=C).

Выделяют перекристаллизацией из метанола.

**3,4-ДИКАРБОМЕТОКСИ-7,8-БЕНЗО-экс-0-ТРИЦИКЛО[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]НОНАДИЕН-3,7 (III)**  
 $C_{17}H_{16}O_4$



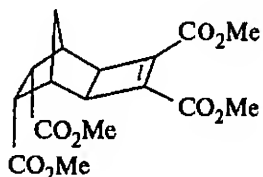
$M = 284,311$

Т. пл. 94–95 °C [1]

ИК-Спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>, KBr): 1728, 1713 (C=O), 1628 (C=C).

Выделяют перекристаллизацией из метанола.

**экс-0-3,4-эндо-7,8-ТЕТРАКАРБОМЕТОКСИ-экс-0-ТРИЦИКЛО[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]НОНЕН-3 (IV)**  
 $C_{17}H_{20}O_8$



$M = 352,3402$

Т. пл. 105–106 °C [1]

ИК-Спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>, KBr): 1737, 1699 (C=O), 1626 (C=C).

Выделяют перекристаллизацией из метанола.

Таблица 17

Параметры реакции содимеризации  
 диметилацетилендикарбоксилата с диенами

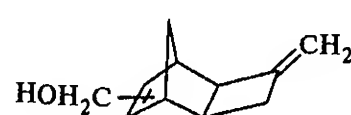
Диен*	Содимер	Т. реакции, °C	Время реакции, ч	Выход содимера, % (на исходный диен)
	I	80	48	50
	II			2
	II	80	20	21
	III	100	20	57
	IV	100	6	39

\*R = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>.

Литература

1. Mitsudo T. A., Kokuyo K., Takegami Y. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976. № 18. P. 722.
2. Eberbach W. // Chem. Ber. 1974. Bd. 107. N 10. S. 3287.
3. Smith C. D. // J. Am. Chem. Soc. 1966. V. 88. N 18. P. 4273.

**3-МЕТИЛЕН-7(8)-ГИДРОКСИМЕТИЛ-экс-0-ТРИЦИКЛО[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]НОНЕН-7**



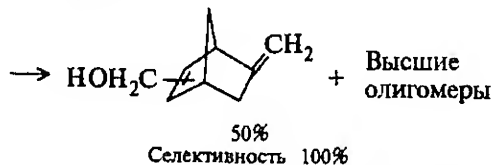
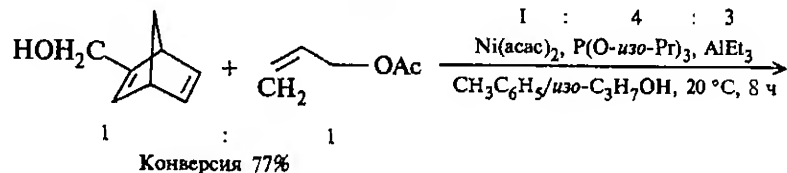
$C_{11}H_{14}O$

$M = 162,231$

Т. кип. 80–91 °C/0,5 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,5205$  [1]

## Получение [1]



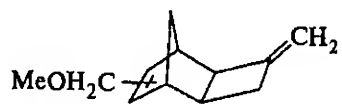
В специальном стеклянном сосуде в атмосфере аргона в 5 мл абсолютного толуола растворяют 0,5 г (1,95 ммоль)  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , затем добавляют 1,6 г (7,78 ммоль) триизопропилфосфита. Раствор охлаждают до  $-5 \div -10^\circ\text{C}$  и при перемешивании прикапывают 0,67 г (5,84 ммоль) триэтилалюминия. Через 5–10 мин при интенсивном перемешивании медленно приливают 10 мл абсолютного изопропилового спирта. При этом выпадают мелкие белые кристаллы.

Затем в сосуд добавляют 5,93 г (48,6 ммоль) 2-гидроксиметилнорборнадиена и 4,86 г (48,6 ммоль) аллилацетата, после чего полученную смесь в токе аргона переносят в термостабируемый реактор с магнитной мешалкой. Реакцию проводят при 20 °С в течение 8 ч.

По окончании реакции смесь разбавляют пентаном (15–20 мл) и добавляют 5–10 мл водного аммиака (для разрушения катализатора). Органический слой отделяют от водного, промывают водой и сушат  $\text{MgSO}_4$ . Растворитель упаривают. Остаток перегоняют в вакууме. Выход содимеров составляет 50%. Наряду с целевым продуктом, в реакционной смеси образуются высшие олигомеры. Очистку продукта проводят ректификацией на колонке в вакууме.

Аналогично (параметры реакции см. в табл. 18) из соответствующего норборнадиена и аллилацетата получают следующие соединения.

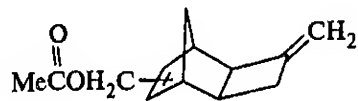
**3-МЕТИЛЕН-7(8)-МЕТОКСИМЕТИЛ-экзо-ТРИЦИКЛО[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]  
НОНЕН-7 (I)**


$$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$$
$$M = 176,2578$$

Т. кип. 95–97 °С/10 мм рт. ст.

$$n_D^{20} = 1,5006 \quad [1]$$

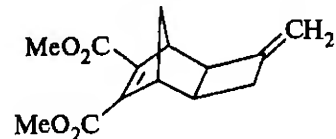
**3-МЕТИЛЕН-7(8)-АЦЕТОКСИМЕТИЛ-экзо-ТРИЦИКЛО[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]-  
НОНЕН-7 (II)**


$$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$$
$$M = 204,2682$$

Т. кип. 84–85 °С/1 мм рт. ст.

$$n_D^{20} = 1,5018 \quad [1]$$

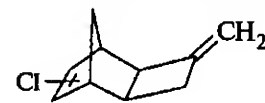
**3-МЕТИЛЕН-7,8-ДИКАРБОМЕТОКСИ-эксО-ТРИЦИКЛО[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]-  
НОНЕН-7 (III)**


$$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4$$
$$M = 248,278$$

Т. кип. 113–116 °С/0,2 мм рт. ст.

$$n_D^{20} = 1,5148 \quad [1]$$

**3-МЕТИЛЕН-7(8)-ХЛОР-эзо-ТРИЦИКЛО[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]НОНЕН-7 (IV)**

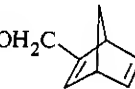
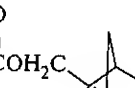
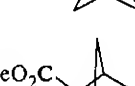
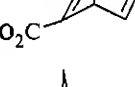

$$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Cl}$$
$$M = 166,6499$$

Т. кип. 71 °С/9 мм рт. ст.

$$n_D^{20} = 1,5100 \text{ [I]}$$

Таблица 18

### Параметры реакции циклодимернизации аллилацетата с норборнадиенами

Диен	Содимер	Время реакции, ч	Выход содимера, (селект.), %	Конверсия диена, %
	I	8	83(100)	100
	II	8	95(100)	58
	III	15	96(100)	100
	IV	7	76(100)	100

## Литература

1. Галеев Д. К. Дисс. на соиск. ... канд. хим. наук. Уфа, ИХ БНЦ УрО РАН. 1988.  
Джемилев У. М., Хуснутдинов Р. И., Галеев Д. К., Толстиков Г. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. N 1. С. 154.

## Глава 3

### ЦИКЛОПЕНТАНЫ [C<sub>5</sub>]

#### ЦИКЛОПЕНТАН



$M = 70,134$

Т. кип. 50 °С

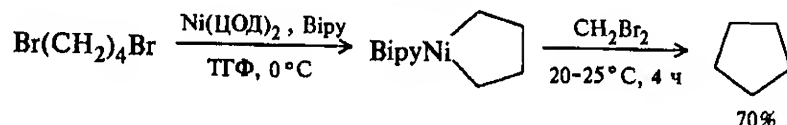
$n_D^{20} = 1,4039$  [2]

$d_4^{20} = 0,751$

Т. возг. < -7 °С

Бесцветная подвижная жидкость. Обладает наркотическим действием при высоких концентрациях. Чрезвычайно горюча!

#### Получение [1]



В инертной атмосфере (азот) смешивают с 10 мл абсолютного тетрагидрофурана 0,22 г (1 ммоль) дибромбутана, 0,55 г (2 ммоль) Ni(ЦОД)<sub>2</sub>, 0,95 г (6 ммоль) 2,2'-бипиридила.

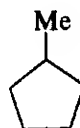
Смесь охлаждают до 0 °С и добавляют 0,35 г (2 ммоль) дибромметана. Температуру дают подняться до комнатной (20-25 °С) и выдерживают ее в течение 4 ч. Выпавшие кристаллы [Ni(Виру)<sub>3</sub>]Br<sub>2</sub> отделяют фильтрованием. Последующей перегонкой (дистилляцией) выделяют целевой циклопентан с выходом 70% (на исходный дибромбутан).

#### Литература

1. Колхаун Х. М., Холтон Д., Томпсон Д., Твигг М. Новые пути органического синтеза. Практическое применение переходных металлов. Пер. с англ. М.: Химия, 1989. С. 101 (400 с.). Takahashi S., Suzuki Y., Sonogashira K., Hagihara N. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976. № 20. P. 839.

2. Dictionary of Organic Compounds. 5th Edition. New York - London - Toronto: Chapman and Hall, 1982. V. 2. P. 1403.

#### МЕТИЛЦИКЛОПЕНТАН



$M = 84,1608$

Т. кип. 72-72,5 °С

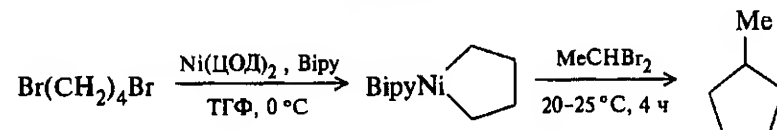
Т. замерз. -139,8 °С

$n_D^{21} = 1,4088$  [2]

$d_4^{21} = 0,747$

Чрезвычайно горючая жидкость! Т. воспл. 29 °С.

#### Получение [1]



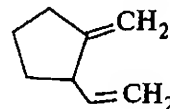
В атмосфере азота смешивают 0,22 г (1 ммоль) дибромбутана, 0,55 г (2 ммоль) Ni(ЦОД)<sub>2</sub>, 0,95 г (6 ммоль) 2,2'-бипиридила с 10 мл абсолютного тетрагидрофурана. Смесь охлаждают до 0 °С и добавляют 0,38 г (2 ммоль) 1,1-дибромэтана. Температуру дают подняться до комнатной и выдерживают в течение 4 ч. Выпавшие кристаллы Ni(Виру)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> отделяют фильтрованием. Последующей дистилляцией выделяют метилциклопентан с выходом 59% (на исходный дибромбутан).

#### Литература

1. Колхаун Х. М., Холтон Д., Томпсон Д., Твигг М. Новые пути органического синтеза. Практическое применение переходных металлов. Пер. с англ. М.: Химия, 1989. С. 101 (400 с.). Takahashi S., Suzuki Y., Sonogashira K., Hagihara N. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976. № 20. P. 839.

2. Dictionary of Organic Compounds. 5th Edition. New York - London - Toronto: Chapman and Hall, 1982. V. 4. P. 3812.

#### 1-ВИНИЛ-2-МЕТИЛЕНЦИКЛОПЕНТАН



$M = 108,1828$

Т. кип. 121-122 °С [2]

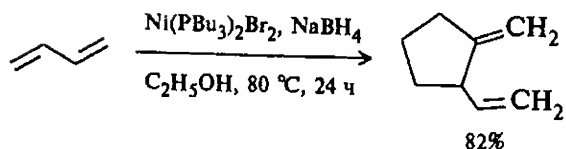
$n_D^{24} = 1,4553$

Бесцветная жидкость.



## Получение

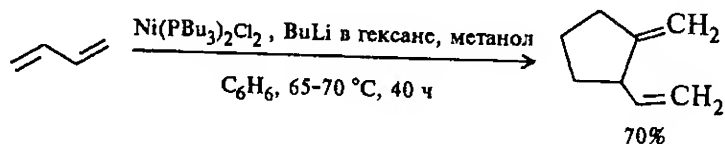
### Способ 1 [1]



В стеклянную трубку (цилиндрический сосуд) диаметром 20 мм помещают 0,19 (0,3 ммоль)  $\text{Ni(PBu}_3)_2\text{Br}_2$  и 0,12 ммоль  $\text{NaBH}_4$ . Трубку немедленно закрывают трехходовым краном. Затем трубку вакуумируют в аргоне (азоте) и несколько раз заполняют инертным газом. При комнатной температуре добавляют растворитель. Раствор становится желтым или коричневым в зависимости от количества взятого  $\text{NaBH}_4$ .

Реакция протекает интенсивно, поэтому трубку охлаждают до  $-78^\circ\text{C}$  баней с охлаждающей смесью ацетон/сухой лед. Затем 1,3 г (24 ммоль) жидкого бутадиена добавляют в токе аргона (азота) через трехходовой кран с помощью шприца. Трубку запаивают в пламени горелки и нагревают. Выходы продуктов определяют с помощью газовой хроматографии (колонка 3 м, Силикон DC 550, Целит,  $100^\circ\text{C}$ ).

### Способ 2 [3]



В стеклянную трубку (цилиндрический сосуд) диаметром 20 мм помещают дихлор-бис(три-*n*-бутилфосфин)никеля 0,67 г (1,3 ммоль). Трубку немедленно закрывают трехходовым краном, через который вводят с помощью шприца растворитель и реагенты. Систему вакуумируют под аргонем, заполняя трубку аргонем таким образом несколько раз. При комнатной температуре в систему добавляют 5 мл абсолютного бензола и 1,3 ммоль *n*-бутиллития в 0,54 мл *n*-гексана, что приводит к небольшому повышению температуры и появлению темно-красного окрашивания.

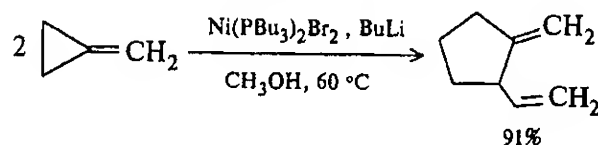
Трубку встряхивают при комнатной температуре в течение 30 мин, после чего добавляют 1,5 мл (40 ммоль) метанола. Раствор охлаждают до  $-78^\circ\text{C}$  на бане с охлаждающей смесью ацетон/сухой лед. Затем в систему добавляют 3,9 г (70 ммоль) сжи-

женного бутадиена, после чего трубку запаивают в пламени горелки. Реакционную смесь (содержимое) нагревают при  $65-70^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Перегонкой без отделения катализатора получают 2,7 г (70%) целевого продукта в виде бесцветной жидкости.

### Способ 3 [2]

Аналогично, при использовании в реакции дибро-бис(три-*n*-бутилфосфин)никеля (1,4 ммоль),  $\text{BuLi}$  (1,4 ммоль) в 0,54 мл гексана и проведении реакции в течение 40–50 ч при  $60-75^\circ\text{C}$  выход целевого 2-метилена-1-винилциклопентана составляет 90%.

### Способ 4 [3]

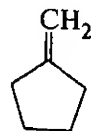


В присутствии катализатора, полученного из  $\text{BuLi}$  и дибромобис(три-*n*-бутилфосфин)никеля, метиленициклопропан дает 2-винил-1-метиленициклопентан с выходом 91%.

## Литература

1. Kiji J., Yamamoto K., Shin-ichi Mitani e. a. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1973. V. 46. № 6. P. 1791.
2. Kiji T., Masui K., Furukawa J. // Ibid. 1971. V. 44. P. 1956.
3. Колхаун Х. М., Холтон Д., Томпсон Д., Твигг М. Новые пути органического синтеза. Практическое использование переходных металлов. Пер. с англ. М.: Химия, 1989. С. 91 и 98 (400 с.).

## МЕТИЛЕНЦИКЛОПЕНТАН



$\text{C}_6\text{H}_{10}$

$M = 82,15$

Т. кип.  $75-76^\circ\text{C}$

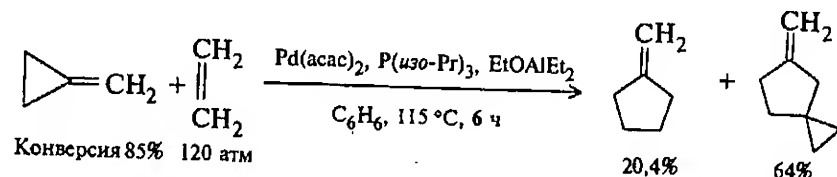
Т. замерз.  $-19^\circ\text{C}$

$n_D^{20} = 1,4350$  [2]

$d_4^{20} = 0,781$

Горючая жидкость.

# Получение [1]

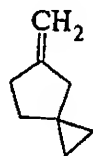


В автоклав высокого давления при  $-78^\circ\text{C}$  в аргоне помещают раствор 0,61 г (2,0 ммоль)  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ , 0,32 г (2,0 ммоль)  $\text{P}(\text{iso-Pr})_3$  и 0,52 г (4,0 ммоль)  $\text{EtOAlEt}_2$  в 20 мл бензола, куда затем добавляют 40 г (0,74 моль) метиленициклопропана. Температуру в автоклаве дают подняться до комнатной, после чего вдавливают этилен (120 атм). Автоклав встряхивают при  $115^\circ\text{C}$  в течение 6 ч. Давление при этом падает с 630 до 380 атмосфер. Затем автоклав охлаждают и открывают. Избыток этилена (29 л) улавливают в газометр. Дистилляцией при температурах до  $25^\circ\text{C}/14\text{ мм рт. ст.}$  получают 55,3 г бесцветной жидкости, которая, согласно ГХ, содержит 29,6% бензола, 22,4% метиленициклопентана, 46,4% 5-метиленспиро[2.4]гептана. Целевой метиленициклопентан получают в количестве 12,4 г (20,4% на исходные реагенты). Остальные 25,6 г (64% на исходный метиленициклопропан) составляет 5-метиленспиро[2.4]гептан.

## Литература

1. *Binger P., Schuchardt U.* // Chem. Ber. 1980. Bd. 113. N 10. S. 3334; Angew. Chem. 1977. Bd. 84. № 4. P. 254.
2. ALDRICH. Handbook of Fine Chemicals. Wilkinson (USA): Aldrich Chemical Company, Ink. (1990–1991). P. 877.

## 5-МЕТИЛЕНСПИРО[2.4]ГЕПТАН



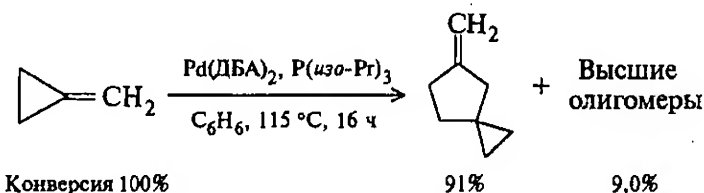
$\text{C}_8\text{H}_{12}$

$M = 108,1828$

ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1658, 1010 ( $\text{C}=\text{C}$ ).  
Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (8, м. д., 100 МГц): 5,31 м (2H); 7,68 т (2H); 7,89 м (2H); 8,55 т (2H); 9,68 с (4H) [2].

# Получение

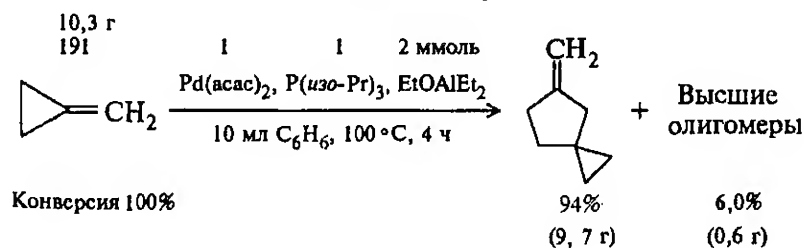
## Способ 1 [1]



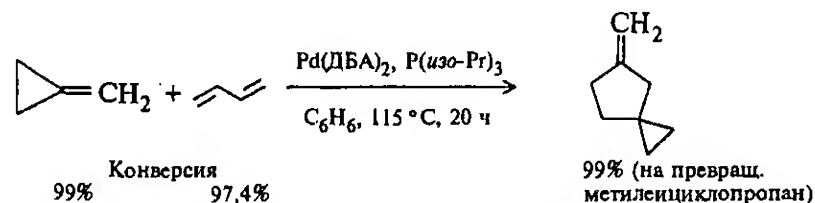
В стальной автоклав емкостью 100 мл помещают раствор 0,58 г (1 ммоль) бис(дибензилиден)ацетон)палладия и 0,16 г (1 ммоль)  $\text{P}(\text{iso-Pr})_3$  в 10 мл абсолютного бензола. Автоклав охлаждают до  $-78^\circ\text{C}$  и добавляют 13,8 г (256 ммоль) метиленициклопропана. Затем автоклав герметизируют, нагревают (с одновременным встряхиванием) до  $115^\circ\text{C}$  и выдерживают в течение 16 ч. По окончании реакции автоклав охлаждают.

Содержимое автоклава перегоняют быстро при температурах до  $30^\circ\text{C}/0,1\text{ мм рт. ст.}$  Анализ состава отобранного дистиллята проводят газохроматографически. Выход целевого продукта 91%, высшие олигомеры – 9%, их выделяют из остатка после перегонки.

## Способ 2 [1]



## Способ 3 [1]



В стальной автоклав емкостью 200 мл помещают раствор 1,15 г (2,0 ммоль)  $\text{Pd}(\text{ДБА})_2$  и 0,32 г (2 ммоль)  $\text{P}(\text{iso-Pr})_3$  в 20 мл бензола. Автоклав охлаждают до  $-78^\circ\text{C}$  и добавляют 32 г

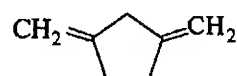
(593 ммоль) бутадиена и 12,0 г (222 ммоль) метиленициклопропана. Закрытый автоклав встряхивают 20 ч при 115 °С (максимальное давление 1,5 атм).

По окончании реакции получают 55,4 г темного раствора (Pd-чернь), из которого при температурах до 44 °С/0,01 мм рт. ст. отгоняют 48,8 г бесцветной жидкости. Согласно ГХ, реакционная масса содержит 2,6% бутадиена, 34% бензола, 24,3% целевого продукта, 30,9% ВЦГ (15,1 г = 47% на превращенный бутадиен), 2,6% ЦОД (1,25 г = 3,9% на превращенный бутадиен), 5,6% неидентифицированных продуктов и 5,5 г остатка. Целевой продукт выделяют в количестве 11,9 г.

#### Литература

1. Binger P., Schuchardt U. // Chem. Ber. 1980. Bd. 113. № 10. S. 3334; Angew. Chem. 1977. Bd. 89. № 4. S. 254.
2. Binger P. // Angew. Chem. 1972. Bd. 84. № 8. S. 352; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1972. V. 11. P. 309.

#### 1,3-ДИМЕТИЛЕНЦИКЛОПЕНТАН

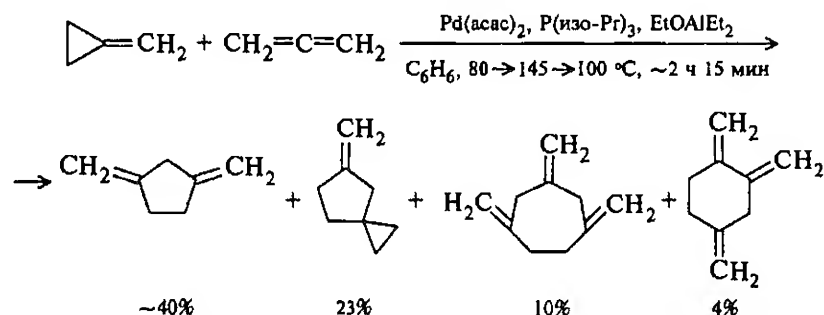


$C_7H_{10}$

$M = 94,2$

Т. кип. 104 °С/760 мм рт. ст. [2]

#### Получение [1]



К желтой суспензии 0,52 г (1,7 ммоль)  $Pd(acac)_2$  в 20 мл бензола добавляют при перемешивании в токе аргона при комнатной температуре 0,27 г (1,7 ммоль)  $P(iso-Pr)_3$  и 0,44 г (3,4 ммоль) диэтилэтоксипалладия. Образующийся комплекс палладия растворяется в бензоле, давая слабо-красную окраску. Раствор катализатора переносят в стальной автоклав емкостью 200 мл, охлаждают до -78 °С и вводят 24 г (0,44 моль) метиленициклопропана и 17,8 г (0,44 моль) аллена. Закрытый автоклав медленно нагревают. При 80 °С начинается реакция, после чего температура быстро поднимается до 145 °С. Давление в автоклаве 30 атм. Через 15 мин температура падает до 100 °С, а давле-

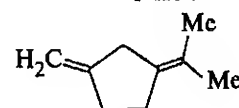
ние до 11 атм. При этой температуре (100 °С) автоклав встряхивают в течение 2 ч (давление 4 атм). При комнатной температуре стравливают избыточное давление.

Из автоклава выгружают 50,5 г темноокрашенной жидкости, из которой отгоняют при температурах до 70 °С/0,5 мм рт. ст. 48 г бесцветной жидкости. Тяжелый остаток составляет 2,5 г. Полученный погон фракционируют на 20-сантиметровой колонке с насадкой. Фракция 1 (15,2 г, 78-80 °С/760 мм рт. ст.) содержит 96,6% бензола и 2,4% 1,3-диметиленициклопентана (0,36 г = 0,9% на исходные реагенты). Фракция 2 (16,1 г, 104 °С/760 мм рт. ст.) содержит 97,1% целевого 1,3-диметиленициклопентана (общий выход 16 г = ~40% на исходные реагенты) и 1,8% бензола; 23%, 10% и 4% составляют 5-метиленспиро[2.4]гептан, 1,3,5-триметиленициклогептан и 1,2,4-триметиленициклогексан соответственно.

#### Литература

1. Binger P., Schuchardt U. // Chem. Ber. 1980. Bd. 113. № 3. P. 1061.
2. Binger P., Schuchardt U. Заявка ФРГ 2 707 879 (1978). РЖХим. 1979. Т. 16, Н92П.

#### 1-ИЗОПРОПИЛИДЕН-3-МЕТИЛЕНЦИКЛОПЕНТАН

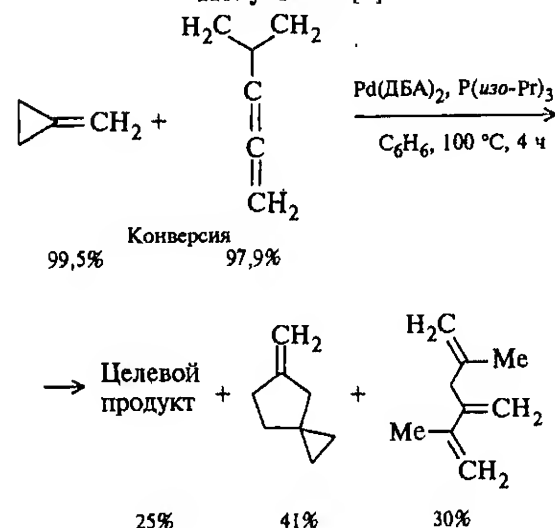


$C_9H_{14}$

$M = 122,2096$

Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м. д.,  $C_6D_6$ , 8 МГц): 5,12 м ( $J = 7$  Гц, 2H,  $=CH_2$ ); 7,13 с ( $J = 8$  Гц, 2H,  $-CH_2-$ ); 7,75 с ( $J = 5$  Гц, 4H,  $-CH_2-$ ); 8,47 с ( $J = 6$  Гц, 6H,  $=CMe_2$ ).

#### Получение [1]



В стальной автоклав емкостью 200 мл при  $-78^{\circ}\text{C}$  в токе аргона помещают раствор 0,92 г (1,6 ммоль)  $\text{Pd}(\text{ДБА})_2$ , 0,26 г (1,6 ммоль)  $\text{P}(\text{изо-Pr})_3$  в 30 мл бензола, 6,8 г (0,10 моль) 1,1-диметилаллена и 5,4 г (0,10 моль) метиленициклопропана. Закрытый автоклав встряхивают при  $100^{\circ}\text{C}$  в течение 4 ч. После охлаждения из автоклава выгружают реакционную массу черного цвета, которую подвергают фракционированной перегонке. Фракция 1 содержит (ГХ) 0,5% метиленициклопропана, 2,1% диметилаллена, 77,8% бензола, 4,8% 5-метиленспиро[2,4]гептана (1,6 г = 30% на метиленициклопропан), 1,7% — неидентифицированного продукта, 5,3% 2,5-диметил-3-метиленгексадиена-1,5 (1,7 г = 14%) и 1,8% целевого 1-изопропилиден-3-метиленициклопентана (0,6 г = 4,9% на исходные реагенты).

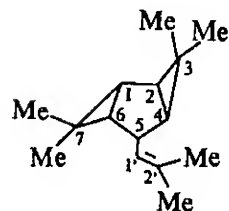
Затем собирают фракцию 2 ( $30-35^{\circ}\text{C}/0,1$  мм рт. ст.), которая содержит (ГХ): 9,4% 5-метиленспиро[2,4]гептана (0,6 г = 11%), 4,1% неидентифицированного продукта, 32,1% 2,5-диметил-3-метиленгексадиена-1,5 (2,0 г = 16,4%), 6,20% неидентифицированного продукта и 40,1% целевого 1-изопропилиден-3-метиленициклопентана (2,4 г = 19,7%). 2,0 г составляют остаток черного цвета.

Общий выход 1-изопропилиден-3-метиленициклопентана составляет ~25% (3 г). Выделение, очистку и идентификацию целевого (95,3% чистоты), а также 2,5-диметил-3-метиленгексадиена-1,5 (97,4% чистоты) проводят с помощью препаративной газовой хроматографии. Охарактеризованы методом ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии.

#### Литература

1. Binger P., Schuchardt U. // Chem. Ber. 1980. Bd. 113. № 3. P. 1061.

#### 3,3,7,7-ТЕТРАМЕТИЛ-5-(2-МЕТИЛПРОПЕН-1-ИЛ)-*транс*-ТРИЦИКЛО[4.1.0.0<sup>2,4</sup>]ГЕПТАН



$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$

$M = 204,3546$

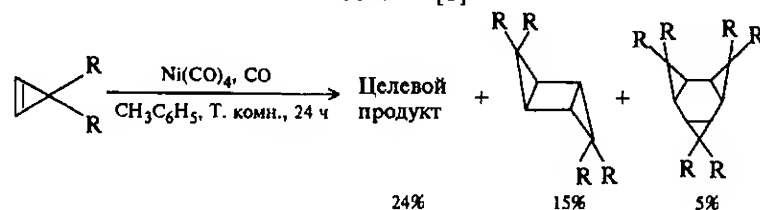
Бесцветная жидкость

ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1640/1660 ( $\text{C}=\text{C}$ ).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100 МГц): 4,65 д ( $J = 7,5$  Гц, 1H), 7,08 д (сверхтонкое расщепление,  $J = 7,5$  Гц); 8,38 с (3H), 8,45 с (3H); 8,76 с (3H); 8,91 с (3H); 9,02 д ( $J = 6,5$  Гц, 1H); 9,12 м и с (9,11–9,14), 8H), 9,50 д ( $J = 6,5$  Гц, 1H) [1].

#### Получение

##### Способ 1 [1]

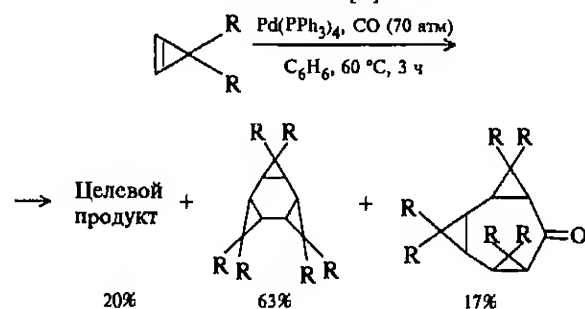


$\text{R} = \text{CH}_3$

В стальной автоклав емкостью 200 мл, предварительно промытый аргоном, помещают раствор  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  в 20 мл абсолютно-го толуола. После охлаждения до  $-78^{\circ}\text{C}$  в систему добавляют 8,0 г (0,12 моль) 3,3-диметилциклопропена-1 и затем подают 60 атм  $\text{CO}$ . Автоклав встряхивают при комнатной температуре в течение 24 ч (максимальное давление 70 атм).

Затем автоклав охлаждают, открывают, улавливают избыток  $\text{CO}$  и выгружают слабо-желтый раствор (28 г), после перегонки которого получают целевой продукт (1,8 г = 24% на превращенный 3,3-диметилциклопропен-1). Фракция 1 (Т. кип.  $25^{\circ}\text{C}/0,5$  мм рт. ст.) содержит (ГХ) 91,5% толуола и 5,1% 3,3,6,6-тетраметил-*транс*-трицикло[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]гексана (0,9 г = 11%); фракция 2 (Т. кип.  $40-65^{\circ}\text{C}/0,5$  мм рт. ст.) содержит, согласно ГХ, 4,4% (подсчит. 0,3 г = 4%) 3,3,6,6-тетраметил-*транс*-трицикло[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]гексана, 59,4% (4,0 г = 54%) и 0,7% (48 мг = 0,3%) пятичленных кетонов, а также 27% (1,8 г = 24%) целевого продукта и 6,1% (0,4 г = 5%) 3,3,6,6,9,9-гексаметилтетрацикло[6.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]нонана. Остаток составляет 0,5 г. Очистку и разделение продуктов проводят с помощью препаративной ГХ (НУРЕ-АР 6 402, колонка 4 м,  $\varnothing 20$  мм, 20% ЕМО, Хромосорб Р, азот 4 мл/мин, 3,0 атм,  $170^{\circ}\text{C}$ ).

##### Способ 2 [2]

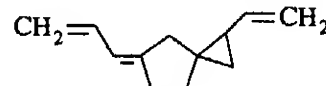


$\text{R} = \text{CH}_3$

# Литература

1. Binger P., Brinkmann A.//Chem. Ber. 1978. Bd. 111. № 7. S. 2689.
2. Binger P., Schuchardt U.//Angew. Chem. 1975. Bd. 87. № 19. S. 715; 1974. V. 86. № 14. P. 518.

## 5-АЛЛИЛИДЕН-1-ВИНИЛСПИРО[2.4]ГЕПТАН



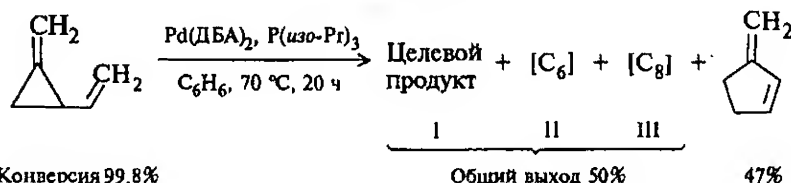
$C_{12}H_{16}$

$M = 160,2584$

ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 1657, 1632, 1599 ( $C=C$ ).

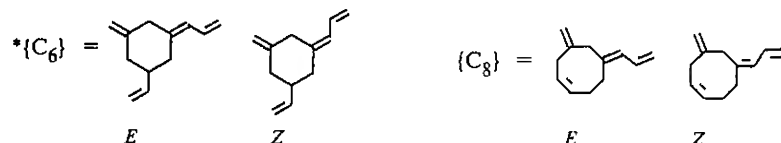
Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м.д.,  $C_6D_6$ , 80 МГц): 6,37 м (1H), 7,96 м (1H); 5,50 м (1H); 5,0 м (4H); 2,23 м (4H); 1,5 м (3H); 0,72 дд ( $^3J_{вин} = 8$ ;  $^2J = 5$  Гц, 1H); 0,45 т ( $^3J_{транс} = 2J = 5$  Гц, 1H) [1].

## Получение [1]



Конверсия 99,8%

В 10 мл свежеперегнанного бензола в аргоне растворяют 0,58 г (1,0 ммоль)  $Pd(DBA)_2$  и 0,16 г (1,0 ммоль) триизопропилфосфина. Затем при перемешивании добавляют 8,0 г (0,1 моль) 1-метилден-2-винилциклопропана. Желто-зеленый раствор нагревают при 70 °C в течение 20 ч. Летучие компоненты отгоняют при температурах до 30 °C/0,2 мм рт. ст. Полученный дистиллят анализируют. Согласно ГХ, смесь содержит 3,8 г = 47,3% 3-метилден-циклопентена-1 (Т. кип. 41 °C/210 мм рт. ст.), 0,2 г = 2,5% высших олигомеров и 4 г = 50% циклодимеров ( $C_{12}H_{16}$ ): I (12,7%),  $\{C_6\}$  (66,2%) и  $\{C_8\}$  (21,1%). Индивидуальные циклодимеры – целевой 5-аллилиден-1-винилспиро[2.4]гептан (89,4% чистоты; 10,6% II), а также Z/E-1-аллилиден-3-метилден-5-винилциклогексан (II) (95,7% чистоты) и Z/E-6-аллилиден-4-метилденциклооктен-1 (III) (93,7% чистоты; E – 73,6% и Z – 20,1%) – получают с помощью препаративной ГХ (колонка 6 м, 20% полифениловый эфир, Хромосорб Р,



140 °C), они охарактеризованы методами ЯМР  $^1H$ - и ИК-спектроскопии.

## Литература

1. Binger P., Germer A.//Chem. Ber. 1981. Bd. 114. № 10. S. 3325.

## БИЦИКЛО[4.1.0]ГЕПТАН-2-СПИРОЦИКЛОПЕНТАН



$C_{11}H_{18}$

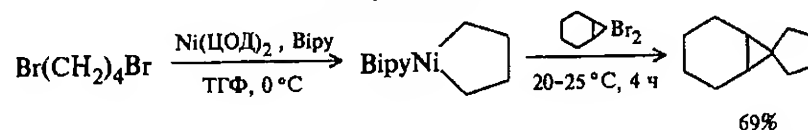
$M = 150,2632$

Т. кип. 125 °C/130 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,4813$  [2]

$d_4^{20} = 0,9285$

## Получение [1]

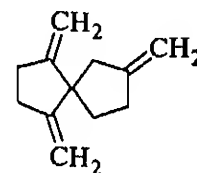


В 10 мл абсолютного тетрагидрофурана в инертной атмосфере (азот) растворяют 0,22 г (1 ммоль) дибромбутана, 0,55 г (2 ммоль)  $Ni(ЦОД)_2$  и 0,95 г (6 ммоль) 2,2'-бипиридила. Смесь охлаждают до 0 °C и добавляют при перемешивании 0,51 г (2 ммоль) дибромноркарана. Температуру дают подняться до комнатной, которую выдерживают в течение 4 ч. Выпавшие кристаллы  $Ni(Bipy)_3Br_2$  отделяют фильтрованием. Последующей перегонкой выделяют целевой продукт.

## Литература

1. Takahashi S., Suzuki Y., Sonogashira K., Hagihara N.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976. № 20. P. 839.
2. Chiurdoglu G., Tursch B.//Bull. Soc. Chim. Belges. 1957. V. 66. P. 600.

## 1,4,7-ТРИМЕТИЛЕНСПИРО[4.4]НОНАН



$C_{12}H_{16}$

$M = 160,2584$

Т. кип. 80 °C/10 мм рт. ст. [1]

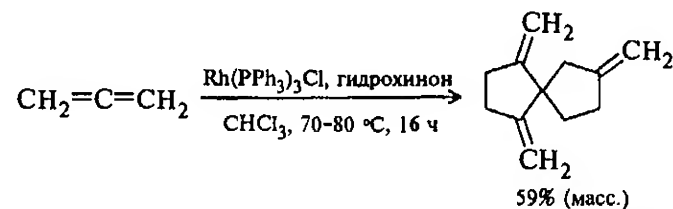
59–60 °C/1 мм рт. ст. [2]

$n_D^{25} = 1,5055$

Бесцветная жидкость.

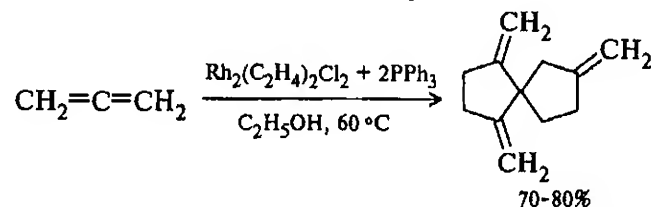
## Получение

### Способ 1 [1]



Смесь 125 г (3,12 моль) аллена, 50 г хлороформа, 1 г (1,08 ммоль) хлоротрис(трифенилфосфин)родия(I) и 0,1 г гидрохинона встряхивают при 70–80 °С в стальном реакторе емкостью 400 мл в течение 16 ч. Давление падает через 11 ч ниже 1 атмосферы. Реакционная смесь (масло) содержит кроме хлороформа следы летучих димеров и тримеров аллена (ГЖХ), 55% (масс.) целевого 1,4,7-триметиленспиро[4.4]нонана, что составляет 59% от массы продуктов реакции, 16% пентамера, а также значительные количества менее летучих гекса- и гептамеров аллена (высшие олигомеры). Продукты из трех опытов объединяют (содержание продукта 42–55%), после чего на роторном испарителе при 25 °С удаляют хлороформ. Фракционной дистилляцией остатка при 0,1 мм рт. ст. получают 280 г бесцветной жидкости. Дальнейшее фракционирование на колонке с вращающейся лентой дает 202 г (40%) целевого продукта, а также 60 г (12%) неизвестного пентамера (Т. кип. 70 °С/0,6 мм рт. ст.,  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}$ ).

### Способ 2 [2]



Для получения алленового тетрамера авторы предлагают использовать  $\text{Rh}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2$  с двумя молями трифенилфосфина в этаноле при 60 °С.

## Литература

1. Jones F.N., Lindsey R.V.//J. Org. Chem. 1968. V. 33. № 10. P. 3838.
2. Osuka S., Nakamura A., Minamida H.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1969. № 5. P. 191.

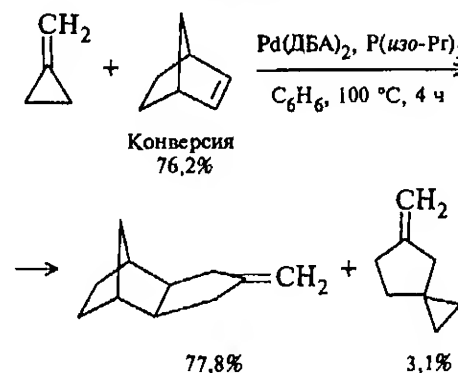
## 4-МЕТИЛЕН-экзо-ТРИЦИКЛО[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]ДЕКАН



$$M = 148,2474$$

Т. кип. 28 °С/0,2 мм рт. ст. [1]

## Получение [1]



В стальной автоклав емкостью 100 мл при –78 °С помещают в токе аргона 0,58 г (1,0 ммоль)  $\text{Pd}(\text{ДБА})_2$  и 0,16 г (1,0 ммоль)  $\text{P}(\text{изо-Pr})_3$  в 6,5 мл абсолютного бензола, 9,0 г (107 ммоль) норборнена и 5,7 г (107 ммоль) метиленициклопропана. Автоклав герметизируют, нагревают при 100 °С в течение 4 ч. После охлаждения из автоклава выгружают реакционную массу грязно-зеленого цвета. Дистилляцией выделяют 7,7 г бесцветной жидкости при температурах до 25 °С/0,5 мм рт. ст. Согласно ГХ, полученный погон содержит 60,3% бензола, 23,8% норборнена, 15,9% 5-метиленспиро[2,4]гептена (1,2 г = 21% в расчете на метиленициклопропан) и целевой 4-метилен-экзо-трицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]декан. Выход составляет 11,6 г (77,8% на сумму загруженных реагентов). Примерно 1 г составляет темный остаток. [При использовании  $\text{Pd}(\text{асас})_2$  выход составляет 79%, при использовании  $\text{Pd}(\text{ДБА})_2$ , но в толуоле, выход увеличивается до 87,3%.]

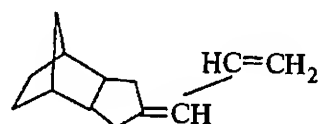
## Литература

1. Binger P., Schuchardt U.//Chem. Ber. 1980. Bd. 113. № 10. S. 3334; Angew. Chem. 1977. Bd. 89. № 4. S. 254.

4-АЛЛИЛИДЕНТРИЦИКЛО[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]ДЕКАН (I)

4-МЕТИЛЕН-3(Е)-ВИНИЛТРИЦИКЛО[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]ДЕКАН (II)

4-МЕТИЛЕН-3(З)-ВИНИЛТРИЦИКЛО[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]ДЕКАН (III)



$C_{13}H_{18}$

$M = 174,3$

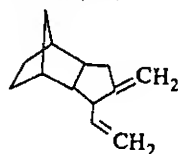
Т. кип. (I; 98,78% чистоты, ГХ)

37 °C/0,001 мм рт. ст.

1

ИК-Спектр (I, 98,78% чистоты, ГХ;  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 1655, 1600 (C=C), 890, 985 (C=C-H).

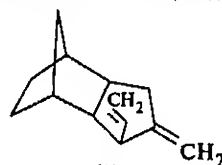
Спектр ЯМР  $^1H$  (I,  $\delta$ , м. д., 100 МГц): 6,14 м (1H), 5,76 д ( $J = 11$  Гц, 1H); 4,90 м ( $^3J_{trans} = 18$  Гц, 1H); 4,83 м ( $^3J_{cis} = 10$  Гц, 1H); 2,55 м (2H); 1,94 м (6H); 1,40 м (3H); 1,09 м (2H); 0,93 м (1H).



II

ИК-Спектр (II, 99,3% чистоты, ГХ;  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 1655, 1640 (C=C), 910, 990, 885 (C=C-H).

Спектр ЯМР  $^1H$  (II,  $\delta$ , м. д., 100 МГц): 5,61 м (1H); 4,96 дд ( $^3J_{cis} = 11,5$ ,  $^2J_{gem} = 2,5$  Гц, 1H); 4,91 дд ( $^3J_{trans} = 15$  Гц;  $^2J_{gem} = 2,5$  Гц, 1H); 4,70 м (1H); 4,57 м (1H); 2,46 м (2H); 1,94 м (5H); 1,46 м (3H); 1,04 м (3H) [1].



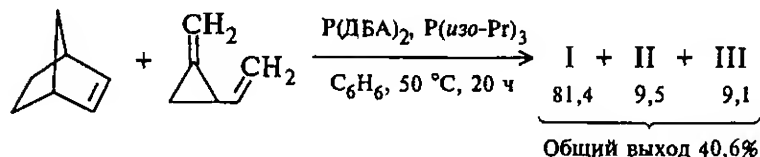
III

ИК-Спектр (III, 98,6% чистоты, ГХ;  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 1650, 1640 (C=C), 990, 880 (C=C-H).

Спектр ЯМР  $^1H$  (III,  $\delta$ , м. д., 100 МГц): 5,74 м (1H); 5,08 дд ( $^3J_{cis} = 11$  Гц;  $^2J_{gem} = 2,5$  Гц, 1H); 4,97 дд ( $^3J_{trans} = 16$  Гц;  $^2J_{gem} = 2,5$  Гц, 1H); 4,68 м (1H); 4,55 м (1H); 3,06 м (1H); 2,60 м (1H); 2,13 м (3H); 1,94 м (2H); [1,43м, 1,06 м (5H)]; 0,87 м (1H) [1].

Получение

Способ 1 [1]



В атмосфере инертного газа при комнатной температуре и хорошем перемешивании в 10 мл абсолютного бензола растворяют 0,61 г (1,1 ммоль)  $Pd(DBA)_2$  и 0,17 г (1,1 ммоль)  $P(iso-Pr)_3$ , затем добавляют 9,6 г (102 ммоль) норборнена (НБ) и 8,0 г (100 ммоль) 1-метилден-2-винилциклопропана. Зелено-коричневый раствор нагревают при 50 °C в течение 20 ч. Затем при температурах до 25 °C/0,2 мм рт. ст. отгоняют фракцию 1, содержащую 3-метилден-циклопентен-1 (0,57 г = 7,1%, Т. кип. 41 °C/210 мм рт. ст.), НБ и бензол, и фракцию 2 при температурах 30–40 °C/0,001 мм рт. ст. (7,1 г = 40,6% на исходный 1-метилден-2-винилциклопропан), содержащую содимер I и его изомеры II и III. Согласно ГХ, фракция 2 содержит: 81,4% (I), 9,5% (II), 9,1% (III). 4-Аллилидентрицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]декан (I, Т. кип. 37 °C/0,001 мм рт. ст., 98,78% чистоты) и его изомеры [4-метилден-3(Е)-винилтрицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]декан (II, 99,3% чистоты) и 4-метилден-3(З)-винилтрицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]декан (III, 98,6% чистоты)] получают в индивидуальном виде с помощью препаративной ГХ (колонка 6 м, 20% Эмульфор D, Хромсорб Р, 150 °C), они охарактеризованы методами ИК- и  $^1H$  ЯМР-спектроскопий.

Способ 2 [1]

В инертной атмосфере при хорошем перемешивании при комнатной температуре в 10 мл абсолютного толуола растворяют 0,61 г (1,1 ммоль)  $Pd(DBA)_2$  и 0,17 г (1,1 ммоль)  $P(iso-Pr)_3$ , куда затем добавляют 12,7 г (0,135 моль) норборнена (НБ). Температуру смеси поднимают до 90 °C и при перемешивании за полчаса добавляют по каплям 10,8 г (0,135 моль) 1-метилден-2-винилциклопропана. Затем смесь перемешивают еще 1,5 ч при температуре 100 °C. По окончании реакции при температуре до 25 °C/0,2 мм рт. ст. отбирают фракцию 1, содержащую 3-метилденциклопентен-1 (Т. кип. 41 °C/210 мм рт. ст., 1,77 г = 16,4%), НБ и толуол. Затем при 30–40 °C/0,001 мм рт. ст. отбирают фракцию 2 (16,7 г = 70,9% на исходный 1-метилден-2-винилциклопропан), содержащую (ГХ) 61,4% содимера I и его изомеры II и III в количестве 20,5 и 18,1% соответственно. Компоненты I, II и III разделяют с помощью препаративной ГХ на 6-метровой колонке (20% Эмульфор D, Хромсорб Р, 150 °C), они охарактеризованы методами ЯМР  $^1H$ - и ИК-спектроскопий.

Литература

1. Binger P., Germer A. // Chem. Ber. 1981. Bd. 114. № 10. S. 3325.

# 4-МЕТИЛЕН-экзо-ТРИЦИКЛО[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]ДЕЦЕН-8

$C_{11}H_{14}$

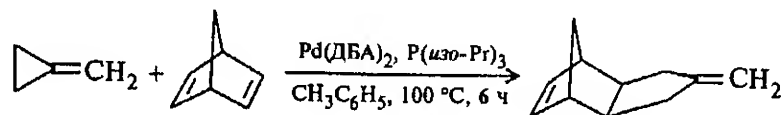
$M = 146,2316$

Т. кип. 79–80 °C [1]



ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 1650, 875 ( $>C=C$ ); 1570, 700 ( $-C=C-$ ).

## Получение [1]



Конверсия  
100% 96,8%

80%  
(на исходные реагенты)

В стальной автоклав емкостью 200 мл при  $-78$  °C помещают в токе аргона раствор 0,5 г (0,87 ммоль)  $Pd(DBA)_2$  и 0,14 г (0,87 ммоль)  $P(iso-Pr)_3$  в 20 мл толуола, 9,8 г (0,181 моль) метиленициклопропана и 33,2 г (0,36 моль) норборнадиена (НБД). Автоклав герметизируют и нагревают при 100 °C в течение 6 ч. Затем автоклав охлаждают, перегонкой реакционной массы получают жидкость (22,4 г) с Т. кип. 79–80 °C. Согласно ГХ, полученный погон содержит 93,9% целевого продукта (21,2 г = 80%), а также 3,2% НБД и 2,8% толуола. Выделение 4-метилена-экзо-трицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]децена-8 проводят фракционной перегонкой на колонке длиной 60 см с насадкой.

## Литература

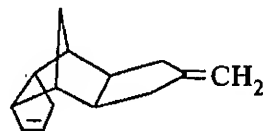
1. Binger P., Schuchardt U. // Chem. Ber. 1980. Bd. 113. № 10. P. 3334.

# 10-МЕТИЛЕН-эндо, экзо-ТЕТРАЦИКЛО[5.5.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>8,12</sup>]ТРИДЕЦЕН-3

$C_{14}H_{18}$

$M = 186,3$

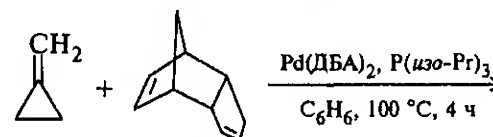
Т. кип. 40 °C/0,001 мм рт. ст.



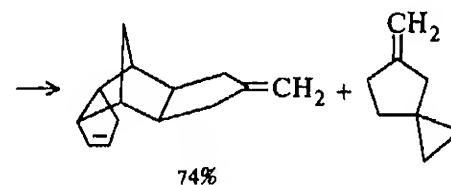
Бесцветная жидкость [1].

ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 1652, 872 ( $>C=CH_2$ ); 1607 ( $-C=C-$ ).

## Получение [1]



Конверсия 59,8%



74%

В стальной автоклав емкостью 100 мл при  $-78$  °C в токе аргона помещают раствор 0,75 г (1,3 ммоль)  $Pd(DBA)_2$ , 0,21 г (1,3 ммоль)  $P(iso-Pr)_3$  в 5 мл бензола, 14,0 г (105 ммоль) дициклопентадиена и 5,7 г (105 ммоль) метиленициклопропана. Содержимое автоклава нагревают при 100 °C в течение 4 ч. Реакционную массу после охлаждения выпружают и перегоняют. Отгоняют 8,5 г бесцветной жидкости при температурах до 30 °C/0,5 мм рт. ст. Согласно ГХ, дистилят содержит 42,4% бензола, 15,3% 5-метилениспиро[2.4]гептана (1,3 г = 23% на метиленициклопропан), 41,2% дициклопентадиена и целевой 10-метилена-эндо,экзо-тетрацикло[5.5.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>8,12</sup>]тридецена-3 (15,1 г). Выход последнего 74% (14,5 г) в расчете на исходные реагенты; 1 г составляет остаток.

## Литература

1. Binger P., Schuchardt U. // Chem. Ber. 1980. Bd. 113. № 10. S. 3334.

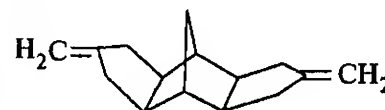
# 4,10-ДИМЕТИЛЕН-экзо, экзо-ТЕТРАЦИКЛО[5.5.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>8,12</sup>]ТРИДЕКАН

$C_{15}H_{20}$

$M = 200,323$

Т. кип. 50 °C/0,001 мм рт. ст.

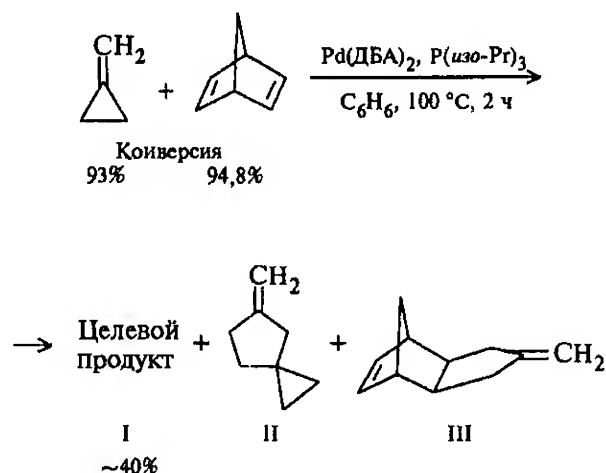
Т. пл. 29 °C [1]



ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 1652, 872 ( $>C=CH_2$ ).



# Получение [1]



В стальной автоклав емкостью 200 мл в токе аргона при  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  помещают раствор 1,0 г (1,76 ммоль)  $\text{Pd}(\text{ДБА})_2$  и 0,28 г (1,76 ммоль)  $\text{P}(\text{изо-Pr})_3$  в 20 мл сухого бензола, 17,2 г (188 ммоль) норборнадиена и 23,4 г (433 ммоль) метиленициклопропана. Герметизированный автоклав нагревают при  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч. После охлаждения автоклава стравливают остаточное давление и выгружают 56 г желтой жидкости, которую затем фракционируют. Фракция 1 (бесцветная жидкость, 32 г), которую получают при температурах до  $25\text{ }^{\circ}\text{C}/0,1\text{ мм рт. ст.}$ , содержит (ГХ) 7% (2,2 г) метиленициклопропана, 5,7% (1,8 г) норборнадиена, 5,8% бензола, 4,5% 5-метиленспиро[2.4]гептана (II) (1,45 г = 6,2%) и 19,2% 4-метилен-экзо-трицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]децена-8 (III) (6,15 г = 25%). Фракция 2 (бесцветная жидкость, 10,1 г, Т. кип.  $30\text{--}40\text{ }^{\circ}\text{C}/0,001\text{ мм рт. ст.}$ ) содержит (ГХ) 38,2% продукта III (3,8 г = 13,8%) и 51,3% целевого I (5,1 г = 13,6%). Фракция 3 (9,6 г = 25,5%, 99% чистоты) содержит целевой I – жидкость, которая затем кристаллизуется. Разделение продуктов проводят фракционной дистилляцией на 60-сантиметровой колонке с насадкой. Общий выход I составляет ~ 40%.

## Литература

1. Binger P., Schuchardt U. // Chem. Ber. 1980. Bd. 113. № 10. S. 3334.

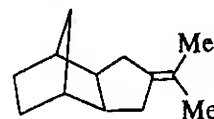
# 4-ИЗОПРОПИЛИДЕНТРИЦИКЛО[5.2.1.0.2.6]ДЕКАН

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}$

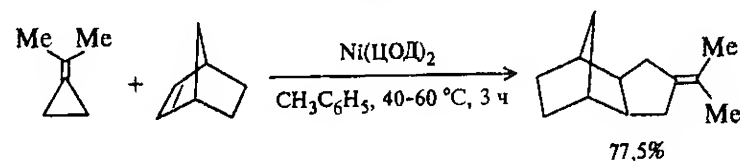
$M = 176,301$

Т. кип.  $55\text{ }^{\circ}\text{C}/0,001\text{ мм рт. ст.}$

Т. пл.  $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$  [1]



## Получение [1]



В 8 мл толуола в атмосфере инертного газа растворяют 0,4 г (1,5 ммоль)  $\text{Ni}(\text{ЦОД})_2$  и 8,2 г (87 ммоль) норборнена и при перемешивании при  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  прикапывают 7,4 г (90 ммоль) изопропилиденциклопропана. При этом раствор слегка нагревают до  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  и перемешивают еще 3 ч. По окончании реакции смесь перегоняют. При температурах до  $25\text{ }^{\circ}\text{C}/0,01\text{ мм рт. ст.}$  отбирают I погон (9,5 г). При  $55\text{ }^{\circ}\text{C}/0,001\text{ мм рт. ст.}$  отбирают II погон (12,3 г), содержащий на 94,6% (ГХ) целевой продукт. В пересчете на исходные реагенты выход 4-изопропилидентрицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]декана составляет 77,5% (11,8 г); 0,8 г составляет твердый темный остаток.

## Литература

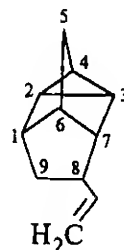
1. Binger P., Bentz P. // J. Organomet. Chem. 1981. V. 221. № 3. С 33.

# 8-ВИНИЛТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОНАН

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}$

$M = 146,2316$

$n_D^{29} = 1,4980$  [1]

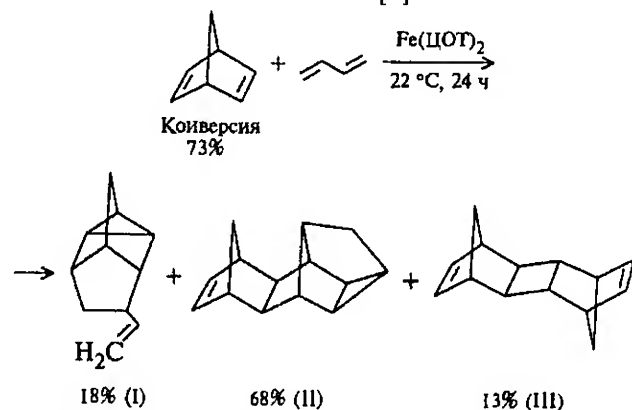


ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , NaCl): 900, 989, 1633 (винил), 789 и 816 (нотрициклановая система).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100 МГц, ТМС,  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ): [5,75 м (1H) и 4,70 т (2H), винил]; 0,75 ш ( $\Delta$ ) [1].

## Получение

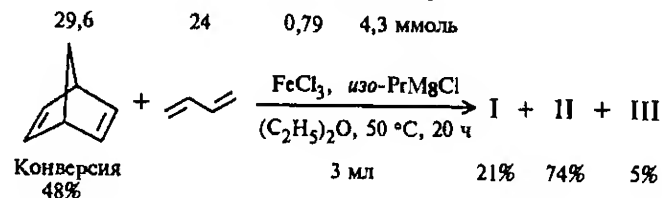
### Способ 1 [1]



В стеклянный реактор (ампула, склянка с герметизированным затвором), охлажденный до  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , в токе аргона (азота) вводят при перемешивании в указанном порядке 0,05 г (0,19 ммоль)  $\text{Fe}(\text{ЦОТ})_2$ , 0,4 г (7,4 ммоль) бутадиена и 0,7 г (7,6 ммоль) норборнадиена. [В реакционную массу добавляют небольшое количество *n*-декана, используемого в качестве внутреннего стандарта для последующего хроматографического анализа.] Реактор термостатируют (Т. бани  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) в течение 24 ч, после чего реакционную массу разбавляют диэтиловым эфиром, обрабатывают разбавленной  $\text{HCl}$  и водой до нейтральной реакции. Осушку органической части реакционной массы проводят поташом ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). Растворитель упаривают. Остаток перегоняют в вакууме. Получают целевой 8-винилтетрацикло[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]нонан (выход 18% при конверсии НБД 73%). Соответственно 68 и 13% в реакционной смеси составляют димеры

НБД: II (92% чистоты, Т. кип.  $80\text{--}82\text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{ мм рт. ст.}$ ,  $n_D^{26} > 1,530$ ) и III. После перегонки и последующей препаративной ГХ полученные продукты характеризуют с помощью ЯМР-спектроскопии.

### Способ 2 [1, 2]



## Литература

1. Greco A., Carbonaro A., Dall'Asta G. // J. Org. Chem. 1970. V. 35. № 1. P. 271.
2. Montedison S. p. A. Pat. Ital. 875512 (1970). C. A. 1975. V. 83. № 3, 27724 q.

## 8-МЕТИЛЕНТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОНАН

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$

$M = 132,2048$

Т. кип.  $69\text{ }^{\circ}\text{C}/20\text{ мм рт. ст.}$  [1]

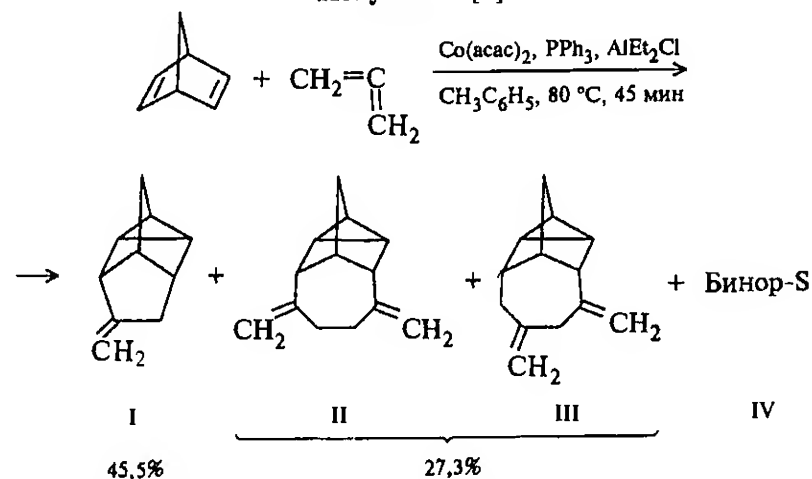
$70\text{ }^{\circ}\text{C}/25\text{ мм рт. ст.}$  [2]

$n_D^{20} = 1,5111$  [1]

1,5110 [2]



## Получение [1]



В автоклав емкостью 20 мл в токе аргона помещают 0,035 г (0,14 ммоль)  $\text{Co}(\text{acac})_2$ , 0,054 г (0,204 ммоль)  $\text{PPh}_3$  и 4,8 г (50 ммоль) норборнадиена. Автоклав охлаждают до  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  и добавляют раствор 2,5 г (62,5 ммоль) аллена в 6 мл абсолютного толуола, затем медленно вводят 1,4 мл 1М раствора  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  в толуоле. Герметизированный автоклав нагревают при  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 45 мин. Затем автоклав охлаждают до комнатной температуры. Открывают, содержимое обрабатывают 1 мл этанола и анализируют с помощью ГЖХ. Дезактивированный катализатор отделяют, пропуская реакционную смесь через слой силикагеля (10 г, 40–100 мкм). Слой силикагеля промывают 50 мл гексана. Растворитель упаривают. Перегонкой в вакууме выделяют 8-метилентетрацикло[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]нонан (I) (3 г = 45,5%, 97%

чистоты, ГЖХ). Дальнейшей перегонкой получают 1,8 г = 27,3% смеси 3,6- (II) и 3,5-диметилтетрацикло[5.4.0.0<sup>2,9</sup>.0<sup>8,10</sup>]ундекана (III) с суммарным содержанием изомеров 98% (ГЖХ) при соотношении 1:1 (ЯМР <sup>13</sup>C) (Т. кип. 95–97 °С/4 мм рт. ст.,  $n_D^{20} = 1,5344$ ). Продуктом IV, выделенным из реакционной смеси, является гомодимер норборнадиена – Бинор-S. Общий выход сополимеров составляет 73% при соотношении I:II:III:IV = 5:2:1:2.

#### Литература

1. Муслимов З. С. Дисс. на соиск. ... канд. хим. наук. Уфа. ИХ БНЦ УрО РАН. 1988.
2. Джемилев У. М., Хуснутдинов Р. И., Муслимов З. С., Толстиков Г. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 6. С. 1346.

#### 8-МЕТИЛЕНТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОНАН-5-СПИРО-1'-ЦИКЛОПРОПАН



$C_{12}H_{14}$

$M = 158,2426$

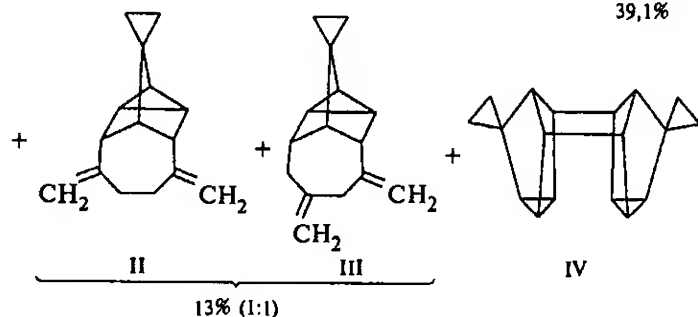
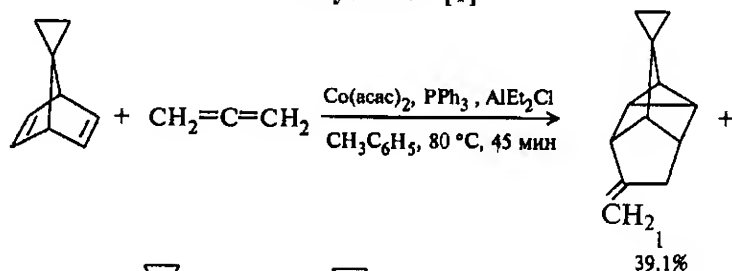
Т. кип. 89 °С/13 мм рт. ст. [1]

78 °С/10 мм рт. ст. [2]

$n_D^{20} = 1,5189$  [1]

1,5180 [2]

#### Получение [1]



В автоклав емкостью 20 мл в токе аргона помещают 0,035 г (0,14 ммоль)  $Co(acac)_2$ , 0,054 г (0,204 ммоль)  $PPh_3$  и 5,9 г (50 ммоль) 7-спироциклононборнадиена. Автоклав охлаждают до -78 °С и добавляют раствор 2,5 г (62,5 ммоль) аллена в 6 мл абсолютного толуола, затем медленно вводят 1,4 мл 1М раствора  $AlEt_2Cl$  в толуоле. Герметизированный автоклав нагревают при 80 °С в течение 45 мин.

Затем автоклав охлаждают до комнатной температуры. Открывают, содержимое обрабатывают 1 мл этанола и анализируют с помощью ГЖХ. Деактивированный катализатор отделяют, пропуская реакционную смесь через слой силикагеля (10 г, 40–100 мкм). Слой силикагеля промывают 50 мл гексана. Растворитель упаривают. Перегонкой в вакууме выделяют 8-метилентетрацикло[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]нонан-5-спиро-1'-циклопропан (3,18 г = 39,1%, 97% чистоты, ГЖХ). Дальнейшей перегонкой получают 1,05 г = 13% смеси 3,6- (II) и 3,5-диметилтетрацикло[5.4.0.0<sup>2,9</sup>.0<sup>8,10</sup>]ундекана-11-спиро-1'-циклопропана (III) с суммарным содержанием изомеров 98% (ГЖХ) при соотношении 1:1 (ЯМР <sup>13</sup>C) (Т. кип. 52–53 °С/0,07 мм рт. ст.,  $n_D^{20} = 1,5362$ ). Продуктом IV, выделенным из реакционной смеси, является гомодимер 7-спироциклопропилнорборнадиена – эндо, цис, эндо-гептацикло[8.4.0.0<sup>2,11</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>4,6</sup>.0<sup>5,9</sup>.0<sup>11,13</sup>]тетрадекан-7,14-ди(спиро-1-циклопропан) (Т. пл. 135–136 °С).

#### Литература

1. Муслимов З. С. Дисс. на соиск. ... канд. хим. наук. Уфа. ИХ БНЦ УрО РАН. 1988. Джемилев У. М., Хуснутдинов Р. И., Муслимов З. С., Толстиков Г. А. Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 6. С. 1346.
2. Джемилев У. М., Хуснутдинов Р. И., Галеев Д. К., Толстиков Г. А. // Изв. АН СССР. 1987. № 1. С. 154.

#### 8-ЭТИЛИДЕНТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОНАН



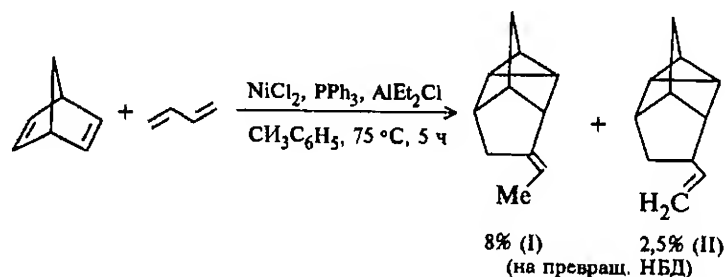
$C_{11}H_{14}$

$M = 146,2316$

Т. кип. 187–189 °С

$n_D^{24} = 1,4955$  [1]

# Получение [1]



В стеклянный реактор (склянка с герметизированным затвором), охлажденный до  $-78^{\circ}\text{C}$ , в токе аргона (азота) вводят в указанном порядке 0,005 г (0,04 ммоль)  $\text{NiCl}_2$ , 0,02 г (0,08 ммоль) трифенилфосфина в 30 мл толуола, 1,30 г (24 ммоль) бутадиена и 1,81 г (19,7 ммоль) норборнадиена. Затем в реактор осторожно добавляют 0,5 ммоль диэтилалюминийхлорида. [В реакционную массу добавляют небольшие количества *n*-декана, используемого в качестве внутреннего стандарта для последующего хроматографического анализа.]

Содержимое реактора нагревают до  $75^{\circ}\text{C}$  и термостатируют его при указанной температуре в течение 5 ч. Затем реакционную массу охлаждают, добавляют небольшие количества метанола и фенил- $\beta$ -нафтиламина. После отделения органической части и удаления растворителя из остатка с помощью препаративной ГЖХ с обогащением выделяют 8-этилидентетрацикло[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]нонан (I), а также его изомер 8-винилтетрацикло[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]нонан (II) (2,5%,  $n_D^{20} = 1,4980$  [2]). Побочными продуктами в этой реакции являются димеры НБД.

## Литература

1. Carbonaro A., Combisi F., Dall'Asta G. // J. Org. Chem. 1971. V. 36. N 10. P. 1443.
2. Greco A., Carbonaro A., Dall'Asta G. // Ibid. 1970. V. 35. N 1. P. 271.

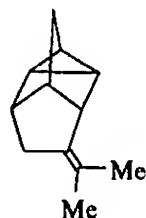
### 8-ИЗОПРОПИЛИДЕНТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОНАН

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}$

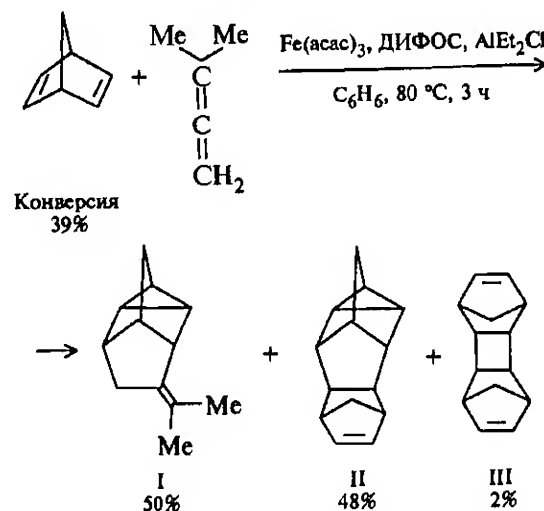
$M = 160,2584$

Т. кип.  $52-53^{\circ}\text{C}/1 \text{ мм рт. ст.}$

$n_D^{26} = 1,5132$  [1]



# Получение [1, 2]



В стеклянный автоклав (ампула, склянка с герметизированным затвором), охлажденный до  $-78^{\circ}\text{C}$ , в токе азота вводят при перемешивании 0,09 г (0,25 ммоль)  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  в 10 мл бензола, 0,23 г (0,57 ммоль) бис(дифенилфосфино)этана (ДИФОС), 58 ммоль диметилаллена, 9,02 г (98,0 ммоль) норборнадиена и затем осторожно (по каплям!) 5,0 ммоль  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ . [В реакционную массу добавляют небольшие количества *n*-декана, используемого в качестве внутреннего стандарта для последующего хроматографического анализа.]

Термостатирование герметизированной склянки (автоклава, ампулы) проводят при  $80^{\circ}\text{C}$  в течение 3 ч, после чего реакционную массу разбавляют диэтиловым эфиром, обрабатывают разбавленной  $\text{HCl}$  и водой. Осушку реакционной массы проводят поташом ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). Растворитель упаривают. Остаток перегоняют в вакууме.

Получают целевой продукт I, а также димеры II (92% чистоты, Т. кип.  $80-82^{\circ}\text{C}/1 \text{ мм рт. ст.}$ ,  $n_D^{26} > 1,530$ ) и III. Выделение и очистку продуктов проводят ректификацией и с помощью препаративной ГХ.

## Литература

1. Greco A., Carbonaro A., Dall'Asta G. // J. Org. Chem. 1970. V. 35. № 1. P. 271.
2. Montedison S. p. A. Pat. Ital. 875512 (1970). С. А. 1975. V. 83. № 3. 27724q.

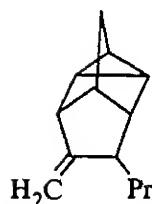
# 8-*n*-ПРОПИЛ-9-МЕТИЛЕНТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОНАН

$C_{13}H_{18}$

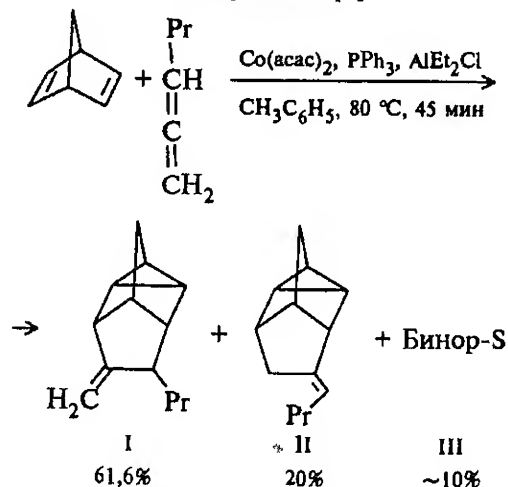
$M = 174,2852$

Т. кип. 65 °С/0,1 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,4980$  [1]



## Получение [1]



В стеклянный термостатируемый реактор емкостью 50 мл, снабженный обратным холодильником, термометром, вентилем для подачи аргона и магнитной мешалкой, в токе аргона помещают 0,1 г (0,398 ммоль)  $\text{Co}(\text{acac})_2$ , 0,153 г (0,584 ммоль) трифенилфосфина, 0,2 г норборнадиена в 10 мл абсолютного толуола. Содержимое реактора перемешивают при комнатной температуре до полного растворения  $\text{Co}(\text{acac})_2$  и  $\text{PPh}_3$ . Затем реактор охлаждают до  $-15$  °С и при перемешивании осторожно (по каплям!) добавляют 0,5 мл (4,17 ммоль) 85%-го диэтилалюминийхлорида. Через 15 мин после прибавления восстановителя реактор подключают к термостату с температурой 80 °С.

Из капельной воронки дозируют смесь 6,8 г (0,074 моль) НБД и 6,06 г (0,074 моль) гексadiens-1,2 со скоростью 0,5 мл/мин. После прибавления мономеров (~ 30 мин) реакционную смесь выдерживают при 80 °С еще в течение 30 мин. Охлажденную до  $\sim 20$  °С реакционную массу обрабатывают этанолом (5 мл), затем анализируют с помощью ГЖХ. Деактивированный катализатор удаляют, пропуская реакционную смесь

через колонку, заполненную силикагелем (18 г, 40–100 мкм). Затем колонку промывают гексаном (100 мл). Растворитель удаляют в вакууме водоструйного насоса. Остаток перегоняют в вакууме.

Получают смесь содимеров (общий выход 98%), из которой методом препаративной ВЭЖХ выделяют целевой продукт I (7,92 г), а также 2,57 г (20%) 8-*n*-бутилендентетрацикло[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]нонана (II) [I и II идентифицированы по данным спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  (I) и смеси (I + II)] и ~ 10% Бинора-S (III)\*. Ректификацией на колонке продукт I получают с чистотой 98,5%.

## Литература

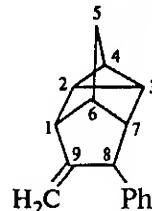
1. Муслимов З. С. Дисс. на соиск. ... канд. хим. наук. Уфа. ИХ БНЦ УрО РАН. 1988.

# 8-ФЕНИЛ-9-МЕТИЛЕНТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОНАН

$C_{16}H_{16}$

$M = 208,3024$

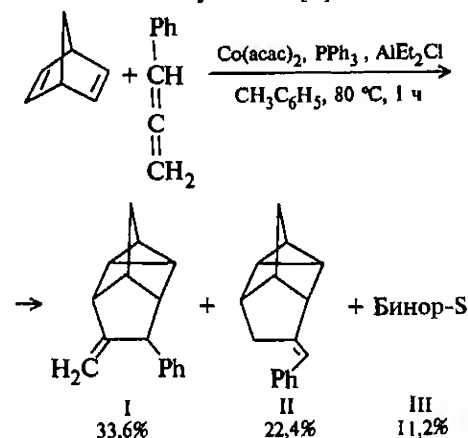
$n_D^{20} = 1,5809$  [1, 2]



ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 695, 730, 750 (Ph), 780, 800, 3060 (нотрициклан), 890, 1595, 1660, 3020 ( $\text{C}=\text{CH}_2$ ).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.): 0,78–1,27 (3H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^4$ ); 1,58 (2H,  $\text{H}^5$ ); 1,99 (1H,  $\text{H}^6$ ); 2,18 (1H,  $\text{H}^7$ ); 3,88 (1H,  $\text{H}^8$ ); 2,60 (1H,  $\text{H}^9$ ); 4,64 (2H,  $\text{C}=\text{CH}_2$ ); 7,14–7,35 (5H, Ph) [2].

## Получение [1]



\*Образование Бинора-S можно подавить, если в реакцию взять 20%-й избыток гексadiens-1,2.

В стеклянный термостатируемый реактор емкостью 50 мл, снабженный обратным холодильником, термометром, вентилем для подачи аргона и магнитной мешалкой, в токе аргона помещают 0,1 г (0,398 ммоль)  $\text{Co}(\text{асас})_2$ , 0,153 г (0,584 ммоль) трифенилфосфина, 0,2 г норборнадиена (НБД) в 10 мл абсолютного толуола. Содержимое реактора перемешивают при комнатной температуре до полного растворения  $\text{Co}(\text{асас})_2$  и  $\text{PPh}_3$ . Реактор охлаждают до  $-15^\circ\text{C}$  и при перемешивании осторожно (по каплям!) добавляют 0,5 мл (4,17 ммоль) 85%-го диэтилалюминийхлорида. Через 15 мин после прибавления восстановителя реактор подключают к термостату с температурой  $80^\circ\text{C}$ .

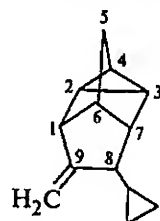
Из капельной воронки дозируют смесь 7,4 г (0,08 моль) НБД и 9,3 г (0,08 моль) фенилаллена со скоростью 0,5 мл/мин. После прибавления мономеров (~ 30 мин) реакционную смесь выдерживают при  $80^\circ\text{C}$  еще 30 мин. Охлажденную до  $-20^\circ\text{C}$  реакционную массу обрабатывают 5 мл этанола и анализируют с помощью ГЖХ. Дезактивированный катализатор удаляют, пропуская реакционную смесь через колонку, заполненную силикагелем (18 г, 40–100 мкм). Затем колонку промывают 100 мл гексана. Растворитель удаляют в вакууме водоструйного насоса. Остаток перегоняют в вакууме.

Получают смесь содимеров (общий выход 80%), из которой с помощью препаративной ВЭЖХ выделяют 5,61 г целевого продукта I, а также 3,74 г 8-бензилидентетрацикло-[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]нонана (II) ( $n_D^{20} = 1,6063$ ). Полученные продукты охарактеризованы методами ИК- и ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопий. С выходом 11,2% в реакционной смеси образуется Бинор-S. [Его образование можно исключить, если взять в реакцию 20%-й избыток фенилаллена.]

#### Литература

1. Муслимов З. С. Дисс. на соиск. ... канд. хим. наук. Уфа. ИХ БНЦ УрО РАН. 1988.
2. Джемилев У. М., Хуснутдинов Р. И., Муслимов З. С., Толстиков Г. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 6. С. 1346.

#### 8-ЦИКЛОПРОПИЛ-9-МЕТИЛЕНТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОНАН



$\text{C}_{13}\text{H}_{16}$

$M = 172,2694$

Т. кип.  $67^\circ\text{C}/0,1 \text{ мм рт. ст.}$

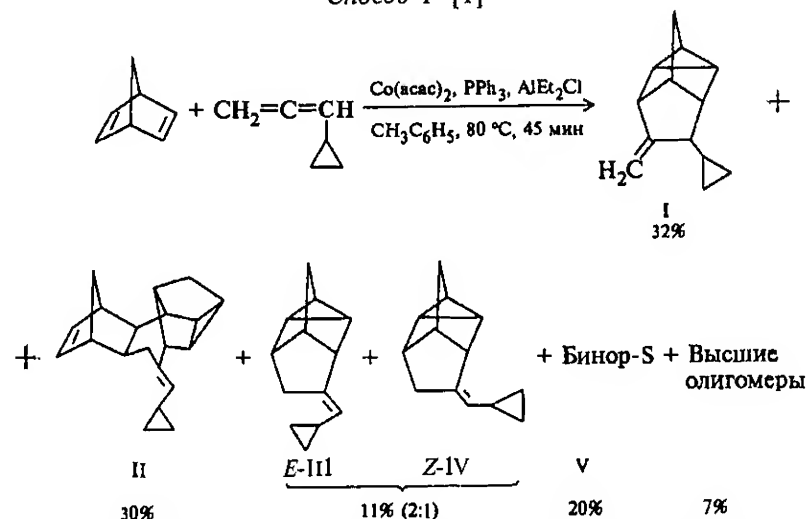
$n_D^{20} = 1,5167$  [1, 2]

ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 817, 3060 (нотрициклан); 1028, 3080 ( $\Delta$ ); 890, 1655 ( $\text{C}=\text{CH}_2$ ).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.): 0,2–0,35 (4H,  $\text{CH}_2$  циклопропил); 0,4–0,66 (1H,  $\text{H}_{\text{циклопропил}}$ ); 1,03–1,4 (3H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^4$ ); 1,59 (2H,  $\text{H}^5$ ); 1,70 (2H,  $\text{H}^6$ ,  $\text{H}^7$ ); 2,02 (1H,  $\text{H}^8$ ); 2,46 (1H,  $\text{H}^1$ ); 5,04 (2H,  $\text{C}=\text{CH}_2$ ) [2].

#### Получение

##### Способ 1 [1]



В стеклянный реактор вместимостью 50 мл, снабженный рубашкой для термостатирования, обратным холодильником, термометром, вентилем для подачи аргона и магнитной мешалкой, в токе аргона помещают 0,1 г (0,398 ммоль)  $\text{Co}(\text{асас})_2$ , 0,153 г (0,584 ммоль)  $\text{PPh}_3$ , 0,2 г норборнадиена и 10 мл абсолютного толуола. Содержимое реактора перемешивают при комнатной температуре до полного растворения  $\text{Co}(\text{асас})_2$  и  $\text{PPh}_3$ . Затем реактор охлаждают до  $-15^\circ\text{C}$  и при перемешивании (по каплям!) добавляют 0,5 мл (4,17 ммоль) 85%-го  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ .

Через 15 мин после прибавления  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  реактор подключают к термостату с температурой  $80^\circ\text{C}$ . Затем из капельной воронки дозируют смесь 7,15 г (0,078 моль) норборнадиена и 6,22 г (0,078 моль) циклопропилаллена (ЦПА) со скоростью 0,5 мл/мин. После прибавления мономеров (~ 30 мин) реакционную смесь выдерживают при  $80^\circ\text{C}$  еще 30 мин. Охлажденную до  $-20^\circ\text{C}$  реакционную массу обрабатывают 5 мл этанола. Затем анализируют с помощью ГЖХ.

Дезактивированный катализатор удаляют, пропуская реакционную смесь через колонку, заполненную 18 г силикагеля (40–

100 мкм). Колонку промывают 100 мл гексана. Растворитель удаляют в вакууме водоструйного насоса. Из 1 г полученной смеси (13,37 г = 93%) с помощью препаративной ВЭЖХ выделено 0,32 г целевого продукта I, 0,3 г 10-циклопропилметилгексацикло[11.2.1.0<sup>2,12</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>4,6</sup>.0<sup>5,9</sup>]гексадецена-14 (II) (Т. кип. 125 °С/0,08 мм рт. ст.,  $n_D^{20} = 1,5650$ ) и 0,11 г 8-циклопропилметилтетрацикло[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]нонана в виде E-III и Z-IV изомеров в соотношении 2:1 (ЯМР <sup>13</sup>С). В реакции также образуется Бинор-S, выделенный в количестве 0,2 г. Общий выход содимеров составляет 93%. Остаток (7%) составляют высшие олигомеры.

#### Способ 2 [1]

При мольном соотношении НБД и ЦПА 1:2 общий выход соолигомеров составляет 92%, однако продукты II и V в этом случае отсутствуют, содержание I достигает 65%, а смеси III и IV – 27%. Высших олигомеров – 8%.

#### Литература

1. Муслимов З. С. Дисс. на соиск. ... канд. хим. наук. Уфа. ИХ БНЦ УрО РАН. 1988.
2. Джемилев У. М., Хуснутдинов Р. И., Муслимов З. С., Толстиков Г. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 6. С. 1346.

#### ПЕНТАЦИКЛО[7.7.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,5</sup>.0<sup>4,8</sup>]ГЕКСАДЕЦ-9(10)-ЕН



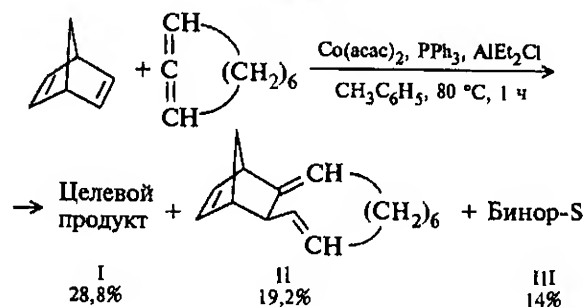
$$M = 214,3498$$

$$T. \text{ кип. } 76-78 \text{ } ^\circ\text{C}/0,16 \text{ мм рт. ст.}$$

$$n_D^{20} = 1,5310 \text{ [1, 2]}$$



#### Получение [1]



В стеклянный термостатируемый реактор вместимостью 50 мл, снабженный обратным холодильником, термометром, вентилем для подачи аргона и магнитной мешалкой, в токе аргона помещают 0,1 г (0,398 ммоль) Co(acac)<sub>2</sub>, 0,153 г (0,584 ммоль) трифенилфосфина и 0,2 г норборнадиена в 10 мл абсолютного толуола. Содержимое реактора перемешивают при комнатной температуре до полного растворения Co(acac)<sub>2</sub> и PPh<sub>3</sub>. Затем реактор охлаждают до –15 °С и при перемешивании (по каплям!) добавляют 0,5 мл (4,17 ммоль) 85%-го диэтилалюминийхлорида. Через 15 мин после прибавления восстановителя реактор подключают к термостату с температурой 80 °С.

Из капельной воронки дозируют смесь 8,0 г (0,087 моль) норборнадиена и 10,6 г (0,087 моль) циклононадиена-1,2 со скоростью 0,5 мл/мин. После прибавления мономеров (~ 30 мин) реакционную смесь выдерживают при 80 °С еще 30 мин. Охлажденную до ~ 20 °С реакционную массу обрабатывают этанолом (5 мл). Деактивированный катализатор удаляют, пропуская реакционную смесь через колонку, заполненную 18 г силикагеля (40–100 мкм). Затем колонку промывают 100 мл гексана. Растворитель удаляют в вакууме водоструйного насоса. Остаток перегоняют в вакууме.

Получают смесь содимеров, из которой методом препаративной ГЖХ выделяют 5,36 г целевого продукта I, а также 3,57 г трицикло[11.2.1.0<sup>2,12</sup>]гексадека-2(3),10(E),14-триена (II) (Т. кип. 78–80 °С/0,16 мм рт. ст.,  $n_D^{20} = 1,5497$ ). С выходом 14% образуется Бинор-S (III). [Его образование можно подавить, если взять 20%-й избыток циклононадиена-1,2.]

#### Литература

1. Муслимов З. С. Дисс. на соиск. ... канд. хим. наук. Уфа. ИХ БНЦ УрО РАН. 1988.
2. Джемилев У. М., Хуснутдинов Р. И., Муслимов З. С., Толстиков Г. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 6. С. 1346.

#### ТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОНЕН-8



$$M = 118,178$$

$$T. \text{ кип. } 44 \text{ } ^\circ\text{C}/0,19 \text{ мм рт. ст.}$$

$$n_D^{20} = 1,5055 \text{ [1, 2]}$$

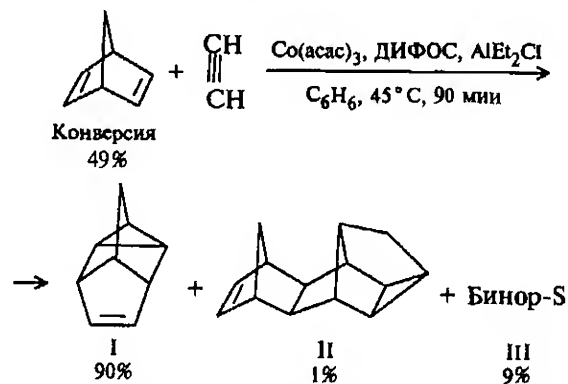
$$n_D^{20} = 1,5050$$

$$d_4^{20} = 1,007 \text{ [2]}$$

$$T. \text{ зам. } -35 \text{ } ^\circ\text{C}$$



# Получение [1]



В реакционный сосуд, снабженный магнитной мешалкой, вносят 0,92 г (10 ммоль) норборнадиена, 0,86 г (11 ммоль) бензола, 0,01 г ( $2 \cdot 10^{-2}$  ммоль)  $\text{Co}(\text{acac})_3$  и ( $3 \cdot 10^{-2}$  ммоль) 1,2-дифенилфосфиноэтана. Ацетилен, свободный от ацетона\*, непрерывно пропускают через раствор со скоростью 20 см<sup>3</sup>/мин в течение всего цикла. Затем в реакционный сосуд в токе аргона добавляют 1 мл диэтилалюминийхлорида (1М р-р в бензоле). Сосуд погружают в масляную баню и перемешивают реакционную смесь при 45 °С 90 мин.

По окончании реакции и охлаждения реакционной смеси проводят гашение катализатора 2-пропанолом и затем анализ реакционной смеси методом ГЖХ. Полученный тетрацикло[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]нонен-8 (I) отделяют от побочных продуктов – экзо-димера НБД (II) (Т. кип. 80–82 °С/1 мм рт. ст.,  $n_D^{26} > 1,530$  [3]) и Бинора-S (III)–с помощью препаративной капиллярной ГЖХ. Целевой продукт I (99% чистоты ГЖХ) получают с выходом 90% (на превращенный НБД).

## Литература

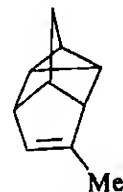
1. Lyons J. E., Myers H. K., Schneider A. // Ann. New Y. Ac. Sci. 1980. V. 333. P. 273. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978. № 15. P. 636. Myers H. K., Jr., Lyons J. E., Schneider A. Pat. US 4110409 (1978). С. А. 1979. V. 90. № 11. 86878k.
2. Cannell L. G. // Tetrahedron Lett. 1966. № 48. P. 5967.
3. Greco A., Carbonaro A., Dall'Asta G. // J. Org. Chem. 1970. V. 35. № 1. P. 271.

\*Ацетон, в котором растворяют ацетилен, отравляет катализатор.

# 8-МЕТИЛТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОНЕН-8

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$

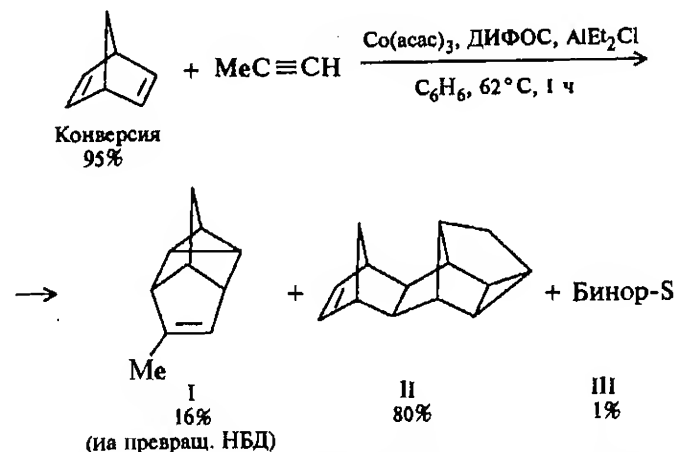
$M = 132,2048$



ИК-Спектр ( $\nu$ , мкм, КВт): 6,17 м ( $\text{C}=\text{C}$ ); 12,5 с, 12,8 с (нотрициклановая система).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.,  $\text{CCl}_4$ ): 5,57 м (1H); 2,43 м (2H), 1,93 м (1H); 2,8 д (3H,  $\text{CH}_3$ ); 1,66 м (1H); 1,5 м (2H); 1,23 д (2H) [1].

## Получение [1]



В реакционный сосуд, снабженный магнитной мешалкой, вносят 0,92 г (10 ммоль) норборнадиена, 0,86 г (11 ммоль) бензола, 0,01 г ( $2 \cdot 10^{-2}$  ммоль)  $\text{Co}(\text{acac})_3$  и 0,01 г ( $3 \cdot 10^{-2}$  ммоль) 1,2-дифенилфосфиноэтана. Пропин-1 непрерывно пропускают через раствор со скоростью 20 см<sup>3</sup>/мин в течение всего цикла. Затем в реакционную смесь добавляют при перемешивании 1 мл диэтилалюминийхлорида (1М раствор в бензоле).

Сосуд погружают в масляную баню и перемешивают реакционную смесь при 62 °С в течение 1 ч. После охлаждения гасят катализатор пропанолом-2 и анализируют реакционную смесь методом ГЖХ. Выделение и очистку продуктов проводят с помощью капиллярной препаративной ГЖХ. С выходом 16, 80 и 1% соответственно образуются целевой продукт I, димер НБД (II) (Т. кип. 80–82 °С/1 мм рт. ст.,  $n_D^{26} > 1,530$  [2]) и Бинор-S (III).



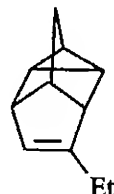
# Литература

1. Lyons J. E., Myers H. K., Schneider A. // Ann. New Y. Ac. Sci. 1980. V. 333. P. 273. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978. № 15. P. 636.
2. Greco A., Carbonaro A., Dall'Asta G. // J. Org. Chem. 1970. V. 35. № 1. P. 271.

## 8-ЭТИЛТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОНЕН-8

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>

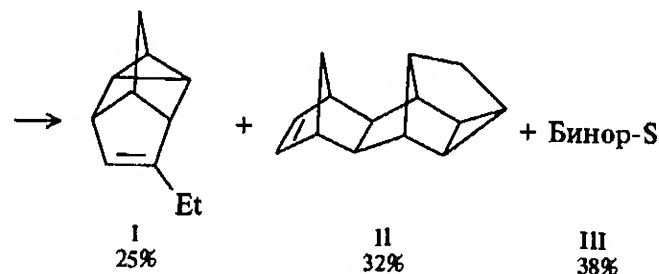
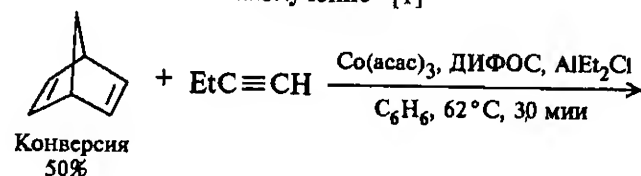
M = 146,2316



ИК-Спектр (ν, мкм, KBr): 6,17 м (C=C); 12,5 с, 12,7 с (нотрициклановая система).

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м. д., CCl<sub>4</sub>): 5,55 м (1H); 2,42 м (2H), 2,1 м (2H, CH<sub>2</sub>); 1,9 м (1H); 1,68 м (1H); 1,45 м (2H); 1,23 д (2H); 1,03 т (3H, CH<sub>3</sub>) [1].

### Получение [1]



В реакционный сосуд, снабженный магнитной мешалкой, вносят 0,92 г (10 ммоль) норборнадиена (НБД), 0,86 г (11 ммоль) бензола, 0,01 г (2 · 10<sup>-2</sup> ммоль) Co(acac)<sub>3</sub> и 0,01 г (3 · 10<sup>-2</sup> ммоль) ДИФОС. Бутин-1 непрерывно пропускают через раствор со скоростью 20 см<sup>3</sup>/мин в течение всего цикла. Затем в реакционный сосуд добавляют при перемешивании в токе аргона 1 мл диэтилалюминийхлорида (1M раствор в бензоле).

Реакционный сосуд погружают в масляную баню и перемешивают смесь при 62 °C в течение получаса. После окончания

реакции реакционную смесь охлаждают, гасят катализатор пропанолом-2 и затем анализируют реакционную смесь методом ГЖХ. 8-Этилтетрацикло[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]нонен-8 (I) (99% чист., 25% на превращенный НБА) отделяют от других продуктов реакции – димера НБД (II) (Т. кип. 80–82 °C/1 мм рт. ст., n<sub>D</sub><sup>26</sup> > 1,530 [2], 92% чистоты) и Бинора-S (III) с помощью капиллярной препаративной ГЖХ. Соединения охарактеризованы методами ЯМР <sup>1</sup>H- и ИК-спектроскопией.

### Литература

1. Lyons J. E., Myers H. K., Schneider A. // Ann. New Y. Ac. Sci. 1980. V. 333. P. 273; J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978. № 15. P. 636.
2. Greco A., Carbonaro A., Dall'Asta G. // J. Org. Chem. 1970. V. 35. № 1. P. 271.

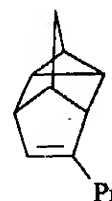
## 8-н-ПРОПИЛТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОНЕН-8

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>

M = 160,2584

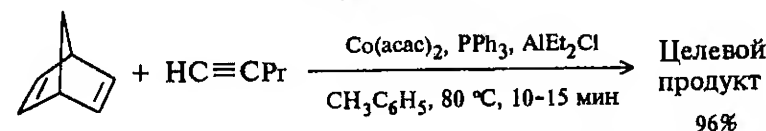
Т. кип. 40 °C/0,2 мм рт. ст.

n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4935 [1]



Бесцветная жидкость.

### Получение [1]



В круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную вентилем для подачи аргона, термометром, обратным холодильником и магнитной мешалкой, в токе аргона помещают 0,12 г (0,467 ммоль) Co(acac)<sub>2</sub>, 0,184 г (0,702 ммоль) PPh<sub>3</sub>, 21,4 г (0,233 моль) норборнадиена и 20 мл абсолютного толуола. Содержимое колбы перемешивают при комнатной температуре до полного растворения компонентов, затем охлаждают до -15 °C и при перемешивании (по каплям!) вводят 4,7 мл (1M раствор в толуоле) AlEt<sub>2</sub>Cl, следя за тем, чтобы температура раствора не превышала -10 °C.

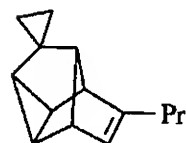
В стальной автоклав емкостью 100 мл, охлажденный твердым CO<sub>2</sub>, помещают 19 г (0,28 моль) пентина-1. Содержимое колбы в токе аргона переносят в автоклав. Температуру в автоклаве доводят до 80 °C примерно за 10–15 мин. После охлаждения до

~ 20 °С содержимое автоклава в токе аргона переносят в коническую колбу вместимостью 150 мл и добавляют 10 мл этанола для разложения катализатора. Реакционную смесь анализируют с помощью ГЖХ.

Дезактивированный катализатор отделяют от продуктов реакции, пропуская реакционную смесь, разбавленную двукратным объемом диэтилового эфира, через слой силикагеля (20 г, 100–160 мкм), насыпанного в делительную воронку. Слой силикагеля промывают 100 мл гексана. Полученный раствор упаривают. Перегонкой остатка в вакууме получают 35,7 г (выход 96%) целевого продукта.

Аналогично, из 7 г (59 ммоль) спиро{бицикло[2.2.1]гепта-2,5-диен-7,1'-циклопропана} (спиро-НБД) и 4,83 г (71 ммоль) пентина-1 получают следующее соединение.

**8-н-ПРОПИЛТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОН-8-ЕН-5-СПИРО-1'-ЦИКЛОПРОПАН**



Выход 95% (10,46 г)

Бесцветная жидкость.

$C_{14}H_{18}$

$M = 186,2962$

Т. кип. 62 °С/0,2 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,5031$  [1]

**Литература**

1. Муслимов З. С. Дисс. на соиск. ... канд. хим. наук. Уфа. ИХ БНЦ УрО РАН. 1988.

**8-ФЕНИЛТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОНЕН-8**



$C_{15}H_{14}$

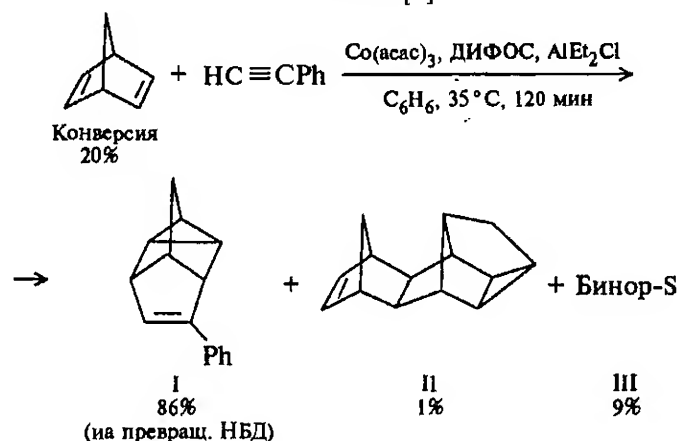
$M = 194,2756$

ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ , KBr): 6,26 с ( $C=C$ ); 12,6 с; 12,8 с (нотрициклан); 5,15; 5,35; 5,55; 5,73; 6,02 (монозамещенный  $C_6H_5$ ); 13,4; 14,6 с (монозамещенный  $C_6H_5$ ).

Спектр ЯМР  $^1H$  (8, м.д.,  $CCl_4$ ): 7,23 м (5H,  $C_6H_5$ ); 6,27 д (1H); 3,0 м (1H); 2,65 м (1H); 2,05 м (1H); 1,7 м (1H); 1,58 м (2H); 1,37 д (2H).

**Получение**

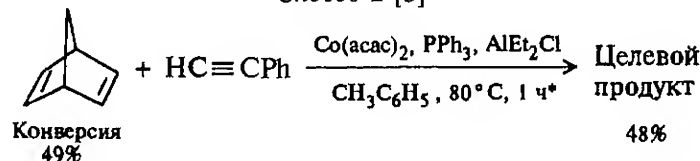
**Способ 1 [1]**



В реакционный сосуд, снабженный магнитной мешалкой, при перемешивании в токе аргона вносят 0,92 г (10 ммоль) норборнадиена, 0,86 г (11 ммоль) деаэрированного бензола, 0,01 г ( $2 \cdot 10^{-2}$  ммоль)  $Co(acac)_3$  и 0,01 г ( $3 \cdot 10^{-2}$  ммоль) ДИФОС при 24 °С. Затем в раствор добавляют 1,02 г (10 ммоль) фенилацетилена, после чего по каплям добавляют в токе аргона 1 мл диэтилалюминийхлорида (1 М р-р в бензоле). Реакционный сосуд погружают в масляную баню и перемешивают смесь 120 мин при 35 °С. После охлаждения гасят катализатор пропанолом-2 и анализируют реакционную смесь методом ГЖХ.

Выделение и очистку продуктов проводят с помощью препаративной капиллярной ГЖХ. Получают целевой продукт I (99% чистоты, ГЖХ; характеризуют методами ЯМР  $^1H$ - и ИК-спектроскопий), димер НБД (II) (80–82 °С/1 мм рт. ст.,  $n_D^{26} = 1,530$  [2]) и Бинор-S (III) соответственно.

**Способ 2 [3]**



\* Увеличение времени реакции приводит к полному превращению норборнадиена в целевой продукт без полимеризации.

В круглодонную колбу вместимостью 250 мл, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой, термометром, вентилем для подачи аргона и магнитной мешалкой, в токе аргона вносят 0,145 г (0,564 ммоль)  $\text{Co}(\text{acac})_2$ , 0,222 г (0,847 ммоль)  $\text{PPh}_3$  и 60 мл абсолютного толуола. Содержимое колбы перемешивают при комнатной температуре до полного растворения компонентов.

В капельную воронку помещают смесь 5,5 г (0,06 моль) норборнадиена и 6,12 г (0,06 моль) фенилацетилена. Часть полученной смеси (1 мл) добавляют в реакционную колбу, которую затем охлаждают до  $-15^\circ\text{C}$ , и при перемешивании (по каплям!) добавляют 0,69 мл (0,68 г = 5,64 ммоль) 85%-го  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ , следя за тем, чтобы температура реакционной смеси не превышала  $-10^\circ\text{C}$ . Через 10 мин содержимое колбы нагревают до  $60-65^\circ\text{C}$  и начинают вводить смесь мономеров из капельной воронки. Скорость ввода мономеров регулируют так, чтобы температура содержимого колбы не превышала  $80^\circ\text{C}$ . [Температура реакционной смеси поддерживается за счет тепла реакции.]

После добавления смеси мономеров (в течение 20–30 мин) колбу выдерживают при  $80^\circ\text{C}$  еще 30 мин. Затем колбу охлаждают до  $20^\circ\text{C}$  и добавляют 150 мл диэтилового эфира и 15 мл этанола (для разложения катализатора). Дезактивированный катализатор отделяют от продуктов реакции, пропуская катализатор через слой силикагеля (35 г, 100–160 мкм). Полученный раствор упаривают. Перегонкой остатка в вакууме получают 4,66 г (48%) целевого продукта с чистотой 99%. В реакционной смеси присутствуют также небольшие количества димера НБД и Бинора-S.

#### Литература

1. Lyons J.E., Myers H.K., Schneider A. // Ann. New Y. Ac. Sci. 1980. V. 333. P. 273; J. Chem. Commun. 1978. N 15. P. 636.
2. Lyons J.E., Schneider A., Myers H.K., Jr. Pat. US 4132742 (1979). С.А. 1979. V. 90, 121160 u.
3. Greco A., Carbonaro A., Dall'Asta G. // J. Org. Chem. 1970. V. 35. N 1. P. 271.
4. Муслимов З.С. Дисс. на соиск. ... канд. хим. наук. Уфа. ИХ БНЦ УрО РАН. 1988.

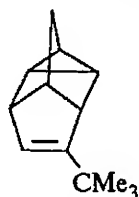
#### 8-трет-БУТИЛТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОНЕН-8 (I)



$$M = 174,2852$$

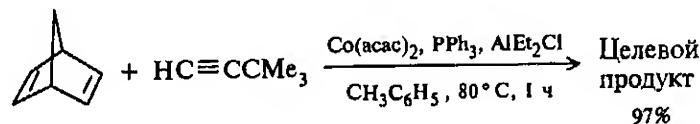
$$T. \text{ кип. } 58^\circ\text{C}/2,5 \text{ мм рт. ст.}$$

$$n_D^{20} = 1,4886 \quad [1]$$



Бесцветная жидкость.

#### Получение [1]



В круглодонную колбу вместимостью 250 мл, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой, термометром, вентилем для подачи аргона и магнитной мешалкой, в токе аргона помещают 0,145 г (0,564 ммоль)  $\text{Co}(\text{acac})_2$ , 0,222 г (0,847 ммоль)  $\text{PPh}_3$  и 60 мл абсолютного толуола. Содержимое колбы перемешивают при комнатной температуре до полного растворения компонентов. В капельную воронку помещают смесь 17,5 г (0,141 моль) норборнадиена и 12,3 г (0,15 моль) трет-бутилацетилена и часть полученной смеси (1 мл) добавляют в колбу. Затем колбу охлаждают до  $-15^\circ\text{C}$  и при перемешивании (по каплям!) добавляют 0,69 мл (0,68 г = 5,64 ммоль) 85%-го  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ , следя за тем, чтобы температура реакционной массы не превышала  $-10^\circ\text{C}$ . Через 10 мин содержимое колбы нагревают до  $60-65^\circ\text{C}$  и начинают вводить смесь мономеров из капельной воронки. Скорость ввода мономеров регулируют так, чтобы температура содержимого колбы не превышала  $80^\circ\text{C}$ . [Температура реакционной смеси поддерживается за счет тепла реакции.]

После добавления смеси мономеров (~20–30 мин) содержимое колбы выдерживают при  $80^\circ\text{C}$  еще 30 мин, затем охлаждают до  $20^\circ\text{C}$ , добавляют 150 мл диэтилового эфира и 15 мл этанола для разложения катализатора. Дезактивированный катализатор отделяют от продуктов реакции, пропуская катализатор через слой силикагеля (35 г, 100–160 мкм). Полученный раствор упаривают. Перегонкой остатка в вакууме получают целевой продукт I (21,1 г).

Аналогично, из норборнадиена и его спиропроизводного (7-спироциклопропилнорборнадиена), а также соответствующих моноацетиленовых производных (условия реакции см. в табл. 19) получают следующие соединения.

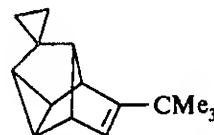
#### 8-трет-БУТИЛТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОН-8-ЕН-5-СПИРО-1'-ЦИКЛОПРОПАН (II)



$$M = 200,323$$

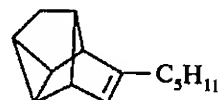
$$T. \text{ кип. } 82^\circ\text{C}/2,5 \text{ мм рт. ст.}$$

$$n_D^{20} = 1,4973 \quad [1]$$



Бесцветная жидкость.

8-*n*-ПЕНТИЛТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОНЕН-8 (III)



$C_{14}H_{20}$

$M = 188,312$

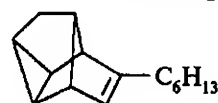
Т. кип. 58 °C/0,12 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,4922$  [1]

Бесцветная жидкость.

Незначительные количества составляют Бинор-S (1%) и высшие олигомеры (1%). Конверсия норборнадиена и гептина-1 составляет 100% и 76% соответственно.

8-*n*-ГЕКСИЛТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОНЕН-8 (IV)



$C_{15}H_{22}$

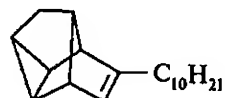
$M = 202,3388$

Т. кип. 79 °C/0,1 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,4879$  [1]

Бесцветная жидкость.

8-*n*-ДЕЦИЛТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОНЕН-8 (V)



$C_{19}H_{30}$

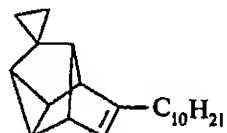
$M = 258,446$

Т. кип. 116 °C/0,11 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,4823$  [1]

Бесцветная жидкость.

8-*n*-ДЕЦИЛТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОН-8-ЕН-5-СПИРО-1'-ЦИКЛОПРОПАН (VI)



$C_{21}H_{32}$

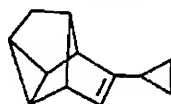
$M = 284,4838$

Т. кип. 110 °C/0,06 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,4892$  [1]

Бесцветная жидкость.

8-ЦИКЛОПРОПИЛТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОНЕН-8 (VII)



$C_{12}H_{14}$

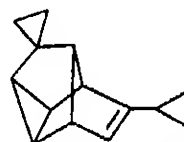
$M = 158,2426$

Т. кип. 52 °C/0,2 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,5220$  [1]

Бесцветная жидкость.

8-ЦИКЛОПРОПИЛТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОН-8-ЕН-5-СПИРО-1'-ЦИКЛОПРОПАН (VIII)



$C_{14}H_{16}$

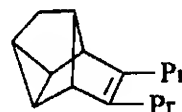
$M = 184,2804$

Т. кип. 95 °C/1 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,5310$  [1]

Бесцветная жидкость.

8,9-ДИ-*n*-ПРОПИЛТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОНЕН-8 (IX)



$C_{15}H_{22}$

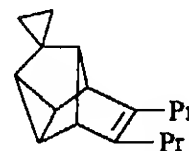
$M = 202,3388$

Т. кип. 50 °C/0,08 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,4858$  [1]

Бесцветная жидкость.

8,9-ДИ-*n*-ПРОПИЛТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОН-8-ЕН-5-СПИРО-1'-ЦИКЛОПРОПАН (X)



$C_{17}H_{24}$

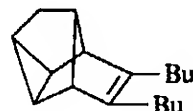
$M = 228,3766$

Т. кип. 70 °C/0,1 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,4943$  [1]

Бесцветная жидкость.

8,9-ДИ-*n*-БУТИЛТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОНЕН-8 (XI)



$C_{17}H_{26}$

$M = 230,3924$

Т. кип. 92 °C/0,13 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,4833$  [1]

Бесцветная жидкость.

Таблица 19

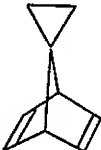
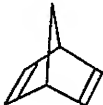
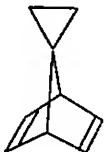
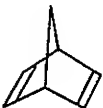


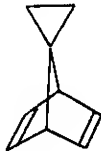
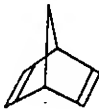
Диен	г (моль)	Ацетиленовое производное	г (моль)	Продукты реакции Выход, г (%)
	7 (0,059)	<i>трет</i> -Бутилацетилен $\text{HC}\equiv\text{CCMe}_3$	5,8 (0,071)	II 11,37(97)
	25,9 (0,282)	Гептин-1 $\text{HC}\equiv\text{CC}_5\text{H}_{11}$	32,45 (0,338)	III 57,18(98)
	13 (0,141)	Октин-1 $\text{HC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_{13}$	18,6 (0,169)	IV 27,08(95)
	4,6 (0,05)	Додецин-1 $\text{HC}\equiv\text{CC}_{10}\text{H}_{21}$	9,96 (0,06)	V 11,61(92)
	6,6 (0,056)	То же	11,12 (0,067)	VI 16,8(95)
	11,5 (0,125)	Циклопропылацетилен $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{Cyclopropyl}$	9,9 (0,150)	VII 20,7(97)
	5,2 (0,044)	То же	3,5 (0,053)	VIII 7,68(97)

Таблица 19 (окончание)

Диен	г (моль)	Ацетиленовое производное	г (моль)	Продукты реакции Выход, г (%)
	9,2 (0,1)	Октин-4 $R_1-C\equiv C-R_1$	13,2 (0,120)	IX 19,4(96)
	6,6 (0,056)	То же	7,38 (0,067)	X 12,1(95)
	9,2 (0,1)	Децин-5 $Bu-C\equiv C-Bu$	16,56 (0,12)	XI 21,16(92)

## Литература

1. *Муслимов З.С.* Дисс. на соиск. ... канд. хим. наук. Уфа. ИХ БНЦ УрО РАН. 1988.

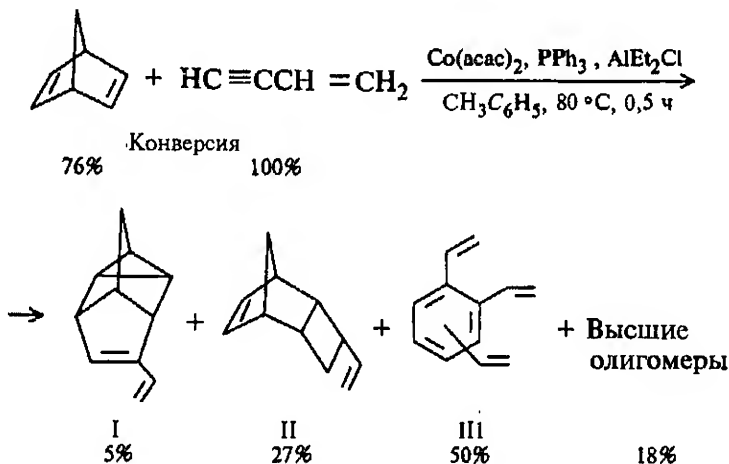
### 8-ВИНИЛТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОНЕН-8 (I)


$$\text{C}_{11}\text{H}_{12}$$
$$M = 144,2158$$

Т. кип. 73 °С/18 мм рт. ст.

$$n_D^{20} = 1,5240 \quad [1]$$

# Получение [1]



В автоклав емкостью 20 мл, охлажденный до  $-78^{\circ}\text{C}$ , в токе аргона помещают 0,045 г (0,175 ммоль)  $\text{Co}(\text{acac})_2$ , 0,069 г (0,263 ммоль)  $\text{PPh}_3$ , 3,22 г (35 ммоль) норборнадиена и охлажденный до  $-78^{\circ}\text{C}$  раствор 2,2 г (42,3 ммоль) винилацетилена в 8 мл абсолютного толуола. Затем в автоклав в токе аргона вводят 1,8 мл 0,97  $M$  раствора  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  в толуоле и нагревают при  $80^{\circ}\text{C}$  в течение 30 мин. После охлаждения до комнатной температуры к содержимому автоклава добавляют 1 мл этанола. Деактивированный катализатор отделяют от продуктов реакции, пропускают реакцию смесь, разбавленную 60 мл диэтилового эфира, через колонку, заполненную 18 г силикагеля (40 – 100 мкм). Колонку промывают 50 мл эфира. Полученный раствор упаривают. Остаток перегоняют в вакууме.

Получают смесь 8-винилтетрацикло[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]нонена-8 (I), 3-винилтрицикло[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]нонена-7 (II) (I + II = 1,61 г = 32%, в соотношении 1 : 5,4) и тривинилбензола (III). Остаток (18%) составляют высшие олигомеры. Разделение и очистку продуктов смеси проводят с помощью препаративной ГЖХ. Продукт I получают с чистотой 96 – 98%. [Внимание! Соединение малоустойчиво при хранении на воздухе. Через 2 – 3 дня превращается в полимер!]

Аналогично, из норборнадиена и его спиропроизводного (7-спиро-циклопропилнорборнадиена) и соответствующих моно- и диацетиленовых соединений (см. табл. 20) получают следующие соединения.

## 8-ВИНИЛТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОН-8-ЕН-5-СПИРО-1'-ЦИКЛОПРОПАН (IV)

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}$

$M = 170,2536$

Т. кип.  $93^{\circ}\text{C}/15 \text{ мм рт. ст.}$

$n_D^{20} = 1,5350$  [1]



в смеси с 3-винилтрицикло[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]нон-7-ен-9-спиро-1'-циклопропаном (V) (0,94 г = 28,2%, 1 : 6) и тривинилбензолом (III) (0,8 г = 21,8%). Очистку и разделение продуктов проводят с помощью препаративной ГЖХ. (Соединение IV малоустойчиво при хранении на воздухе. Через 2 – 3 дня превращается в полимер!)

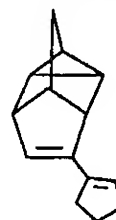
## 8-(ЦИКЛОПЕНТЕН-1-ИЛ)ТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОНЕН-8 (VI)

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}$

$M = 184,2804$

Т. кип.  $81^{\circ}\text{C}/0,1 \text{ мм рт. ст.}$

$n_D^{20} = 1,5145$  [1]



а также высшие олигомеры. Соединение VI малоустойчиво при хранении на воздухе. Через 2 – 3 дня превращается в полимер.

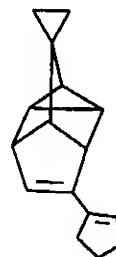
## 8-(ЦИКЛОПЕНТЕН-1-ИЛ)ТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОН-8-ЕН-5-СПИРО-1'-ЦИКЛОПРОПАН (VII)

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}$

$M = 210,3182$

Т. кип.  $105^{\circ}\text{C}/0,1 \text{ мм рт. ст.}$

$n_D^{20} = 1,5210$  [1]



а также высшие олигомеры.

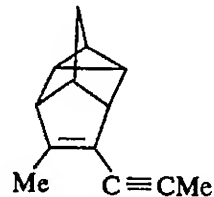
8-МЕТИЛ-9-(ПРОПИН-1-ИЛ)-ТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОНЕН-8 (VIII)



$$M = 170,2536$$

Т. кип. 63 °С/0,2 мм рт. ст.

$$n_D^{20} = 1,5188 \quad [1]$$



а также

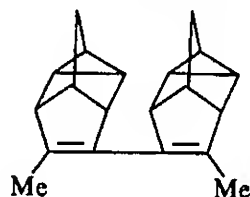
9,9'-БИС(8-МЕТИЛТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОНЕН-8) (IX)



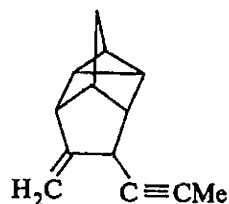
$$M = 262,3938$$

Т. кип. 135 °С/0,2 мм рт. ст.

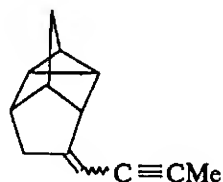
$$n_D^{20} = 1,5675 \quad [1]$$



По сигналам, характерным для групп  $>C=CH_2$  (4,5–4,7 м. д.) и  $>C=CH-$  (5,5–5,7 м. д.) в спектрах ЯМР  $^1H$  сделан вывод о существовании в реакционной смеси, кроме VIII и IX, продуктов X и XI.



X



XI

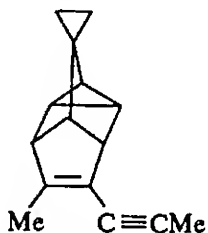
Очистку получаемых соолигомеров (96–98%-й чистоты) проводят с помощью препаративной ГЖХ.

8-МЕТИЛ-9-(ПРОПИН-1-ИЛ)ТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОН-8-ЕН-5-СПИРО-1'-ЦИКЛОПРОПАН (XII)



$$M = 196,2914$$

Т. кип. 74 °С/0,2 мм рт. ст.



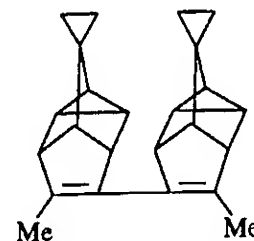
а также

9,9'-БИС(8-МЕТИЛТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОН-8-ЕН-5-СПИРО-1'-ЦИКЛОПРОПАН) (XIII)



$$M = 314,4694$$

Т. кип. 148 °С/0,1 мм рт. ст.



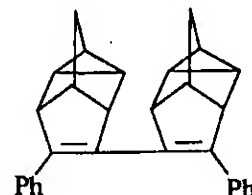
Общий выход содимеров составляет 82%. Выделение индивидуальных соединений (98% чистоты) проводят с помощью препаративной ГЖХ. Наряду с указанными, в смеси присутствуют соолигомеры изомерной иденной структуры XIV и XV [см. X и XI], идентифицированные на основании спектров ЯМР  $^1H$  по сигналам, характерным для групп  $>C=CH_2$  (4,5–4,7 м. д.) и  $>C=CH-$  (5,5–5,7 м. д.).

9,9'-БИС(8-ФЕНИЛТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОНЕН-8) (XVI)



$$M = 386,5354$$

Т. пл. 175–178 °С [1]



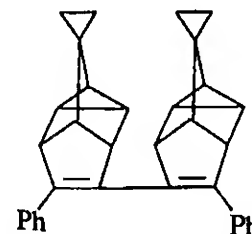
А также высшие олигомеры. Продукт XVI кристаллизуется при комнатной температуре. Температура плавления приведена для сырого продукта.

9,9'-БИ(8-ФЕНИЛТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОН-8-ЕН-5-СПИРО-1'-ЦИКЛОПРОПАН) (XVII)



$$M = 438,611$$

Т. пл. 197–201 °С



Остаток составляют высшие олигомеры. Температура плавления приведена для сырого продукта.

8-(БУТИН-3-ИЛ-1)ТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОНЕН-8 (XVIII)

$C_{13}H_{14}$

$M = 170,2536$

Т. кип. 49 °C/5 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,5427$  [1]



$(CH_2)_2C \equiv CH$

а также

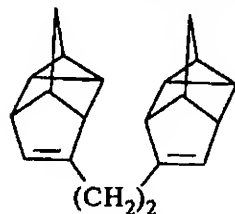
1,2-ДИ(ТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОНЕН-8-ИЛ-8)ЭТАН (XIX)

$C_{20}H_{22}$

$M = 262,3938$

Т. кип. 66 °C/0,2 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,5615$  [1]



$(CH_2)_2$

Остаток составляют высшие олигомеры. Очистку продуктов XVIII и XIX (96–98%-й чистоты) проводят с помощью препаративной ГЖХ.

8-(ГЕКСИН-5-ИЛ-1)ТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОНЕН-8 (XX)

$C_{15}H_{18}$

$M = 198,3072$

Т. кип. 79 °C/0,2 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,5080$  [1]



$(CH_2)_4C \equiv CH$

а также

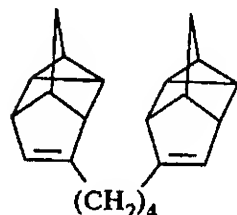
1,4-ДИ(ТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОНЕН-8-ИЛ-8)БУТАН (XXI)

$C_{22}H_{26}$

$M = 290,4474$

Т. кип. 141 °C/0,18 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,5411$  [1]



$(CH_2)_4$

Чистота получаемых продуктов составляет 96–98% (ГЖХ).

8-(ГЕКСИН-5-ИЛ-1)ТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОН-8-ЕН-5-СПИРО-1'-ЦИКЛОПРОПАН (XXII)

$C_{17}H_{20}$

$M = 224,345$

Т. кип. 92 °C/0,1 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,5180$  [1]



$(CH_2)_4C \equiv CH$

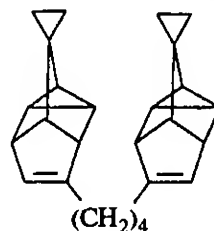
а также

1,4-ДИ(ТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОН-8-ЕН-5-СПИРО-1'-ЦИКЛОПРОПАН-8-ИЛ)БУТАН (XXIII)

$C_{26}H_{30}$

$M = 342,523$

Т. кип. 169 °C/0,1 мм рт. ст.



$(CH_2)_4$

Мягкие кристаллы при комнатной температуре.

Остаток (10%) составляют высшие олигомеры.

8-(ГЕПТИН-6-ИЛ-1)ТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОНЕН-8 (XXIV)

$C_{16}H_{20}$

$M = 212,334$

Т. кип. 91 °C/0,1 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,5023$  [1]



$(CH_2)_5C \equiv CH$

а также

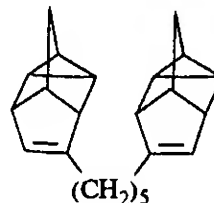
1,5-ДИ(ТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОНЕН-8-ИЛ-8)ПЕНТАН (XXV)

$C_{23}H_{26}$

$M = 304,4742$

Т. кип. 152 °C/0,1 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,5354$  [1]

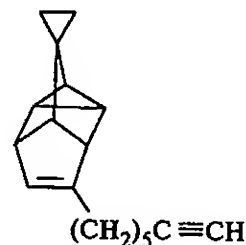


$(CH_2)_5$



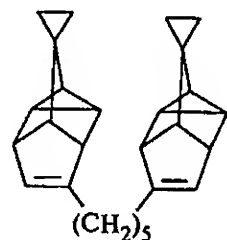
Остаток составляют высшие олигомеры. Чистота получаемых продуктов 96–98% (ГЖХ).

**8-(ГЕПТИН-6-ИЛ-1)ТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОН-8-ЕН-5-СПИРО-1'-ЦИКЛОПРОПАН (XXVI)**



а также

**1,5-ДИ(ТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОН-8-ЕН-5-СПИРО-1'-ЦИКЛОПРОПАН-8-ИЛ)ПЕНТАН (XXVII)**



Остаток (12%) составляют высшие олигомеры.

**Литература**

1. Муслимов З. С. Дисс. на соиск. ... канд. хим. наук. Уфа. ИХ БНЦ УрО РАН. 1988. Джемилев У. М., Хуснутдинов Р. И., Муслимов З. С., Толстиков Г. А. Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 5. Р. 1061.

Таблица 20

Параметры реакции содимеризации НБД и спиро-НБД с моно- и диацетиленовыми соединениями


Диен	г (моль)	Кон-версия диена, %	—C≡C— субстрат	г (моль)	Кон-версия суб-страта, %	Продукты реакции Выход, г (%)
	3 (0,0254)	70	Винилацетилен $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ Р-р в 8 мл толуола	1,6 (0,031)	100	IV (5) ГЖХ V (24) ГЖХ III (50) ГЖХ

Таблица 20 (продолжение)


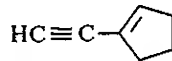










Диен	г (моль)	Кон-версия диена, %	—C≡C— субстрат	г (моль)	Кон-версия суб-страта, %	Продукты реакции Выход, г (%)
	15,0 (0,163)	82	Этинилциклопен-тен-1  Р-р в толуоле	15,0 (0,163)	100	VI 15,0 (50)
	10,0 (0,085)	80	То же	7,82 (0,085)	100	VII 7,3 (41)
	25,0 (0,272)	92	Гексадиин-2,4 $\text{MeC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CMe}$	21,2 (0,272)	87	VIII 20,6 (42) IX 18,7 (38) X XI (2–5)
	19,0 (0,161)	93	То же	12,56 (0,161)	89	XII 13,89 (44) XIII 8,34 (33) XIV XV (2–5)
	9,2 (0,1)	87	1,4-Дифенилацети-лен $\text{PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh}$	10,1 (0,05)	100	XVI 2,89 (15)
	13,0 (0,110)	80	То же	11,1 (0,055)	50	XVII 2,9 (12)
	15,0 (0,163)	95	Гексадиин-1,5 $\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH}$	12,7 (0,163)	100	XVIII 1,38 (5) XIX 0,43 (2)
	20,0 (0,217)	99	Октадиин-1,7 $\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{CH}$	22,2 (0,217)	98	XX 10,55 (25) XXI 22,7 (73)
			То же	13,9 (0,131)	98	XXI 32,9 (97)

Таблица 20 (окончание)

Диен	г (моль)	Кон-версия диена, %	—C≡C— субстрат	г (моль)	Кон-версия суб-страта, %	Продукты реакции Выход, г (%)
	15,0 (0,127)	99	Октадиин-1,7	13,0 (0,127)	98	XXII 5,04 (18) XXIII 20,16 (72)
			То же	7,6 (0,076)	98	XXII 1,03 (10) XXIII 9,1 (79)
	9,2 (0,100)	98	Нонадинн-1,8 HC≡C(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> C≡CH	12,0 (0,100)	98	XXIV 5,72 (27) XXV 15,9 (72)
	18,4 (0,200)	98	То же		97	XXV 27,7 (94)
	17,3 (0,144)	97	То же	17,0 (0,144)	96	XXVI 6,9 (20) XXVII 20,5 (80)
		96	То же	10,4 (0,087)	97	XXVI 2,8 (8) XXVII 20,5 (80)

## ЦИКЛОПЕНТЕН



M = 68,1182

Т. кип. 45–46 °С

n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4218

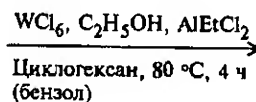
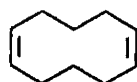
d<sub>4</sub><sup>18</sup> = 0,774 [3]

Т. зам. –135 °С

Жидкость, токсичная, легко воспламеняется.

## Получение

Способ 1 [1]



15,5%

К 5 г циклодека-1Z,6Z-диена (Т. пл. 26 °С) добавляют 0,05M раствор WCl<sub>6</sub> в бензоле, 1M раствор этилового спирта в циклогексане и (1M раствор в циклогексане) AlEtCl<sub>2</sub>. Полученную смесь нагревают в закрытом сосуде при 80 °С в течение 4 ч. Катализатор разрушают и анализируют реакционную смесь методом ГЖХ. Содержание в смеси цикlopентена составляет 15,5%.

## Способ 2 [2]

Через раствор катализатора, содержащего 0,1 ммоль WCl<sub>6</sub> (0,05M р-р в бензоле), 0,3 ммоль C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (1M р-р в циклогексане) и AlEtCl<sub>2</sub> (1M р-р в циклогексане) пропускают 6 г циклодека-1Z,6Z-диена (в токе газа-носителя – азот или аргон), нагревают при 80 °С в течение 315 мин в закрытом сосуде. Смесь по данным ГЖХ содержит 20,5% цикlopентена.

## Литература

1. Küpper F.-W., Streck R./J. Organomet. Chem. 1973. V. 55. N 2. C75; Macromol. Chem. 1974. V. 175. N 7. P. 2055.
2. Küpper F.-W., Streck R. Pat. Ger. Offen. 2 363705 (1975). С. А. 1975. V. 83. 96559b; РЖХим. 1975. Т. 16, Н116П.
3. Dictionary of Organic Compounds. Fifth Edition. New York – London – Toronto: Chapman and Hall. 1982. V. 2. P. 1409.

## 4,9,7,8-ТЕТРАГИДРОИНДЕН



M = 120,1938

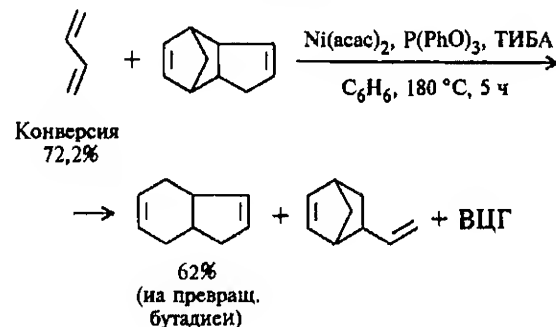
Т. кип. 160 °С [1]

84–84,2 °С/66 мм рт. ст. [2]

n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4979 [1, 2]

d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9261 [1, 2]

## Получение [1]

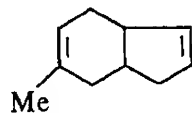


В автоклав периодического действия емкостью 1 л в токе азота подают 54 г (1 моль) бутадиена (дивинила) и 198 г (1,5 моль) дициклопентадиена (99% чистоты). Автоклав нагревают, перемешивая смесь, до 180 °С, а затем под давлением азота подают 0,0039 моль  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , растворенного в бензоле, а также трифенилфосфит и триизобутиллуминий (ТИБА) в соотношении  $\text{Ni} : \text{P} : \text{Al} = 1 : 2 : 5$  (концентрация катализатора = 0,0112 моль/л). Реакционную массу перемешивают 5 ч. [Автоклав охлаждают. Катализатор разрушают метанолом и отделяют фильтрованием через  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .] Фракционной дистилляцией собирают продукты реакции: ВЦГ (Т. кип. 57,7–57,9 °С/66 мм рт. ст.,  $n_D^{20} = 1,4648$ , [2],  $\text{C}_8\text{H}_{12}$ , [Другие циклы]), 2-винилбицикло[2.2.1]гептен-5 (Т. кип. 67,0 °С/66 мм рт. ст. или 140,4 °С/760 мм рт. ст.,  $n_D^{20} = 1,4808$ ,  $d_4^{20} = 0,8884$  [2]) и целевой 4,9,7,8-тетрагидроинден (5,8, 4,0 и 45% от теории соответственно). Остаток представляет собой смолообразный продукт. Разделение продуктов проводят ректификацией (40 теоретических тарелок) [2]. Целевой тетрагидроинден получают с выходом 62% (на превращенный дивинил при конверсии 72,2%) с чистотой 99,5% (ГХ, адсорбент – этиленпропиленовый эластомер, газ-носитель гелий, 150 °С).

#### Литература

1. Сеидов Н. М., Гейдаров М. А. Докл. АН Азербайдж. ССР. 1972. Т. 28. № 6–7. С. 33; А. с. 282648 СССР (1969). Б. И. 1970. № 30. РЖХим. 1971. Т. 21. Н161П. С. А. 1971. V. 75, 50231 v.
2. Платэ А. Ф., Беликова Н. А. //Ж. общей химии, 1960. Т. 30. № 12. С. 3945.

#### 5-МЕТИЛ-4,9,7,8-ТЕТРАГИДРОИНДЕН



$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$

$M = 134,2206$

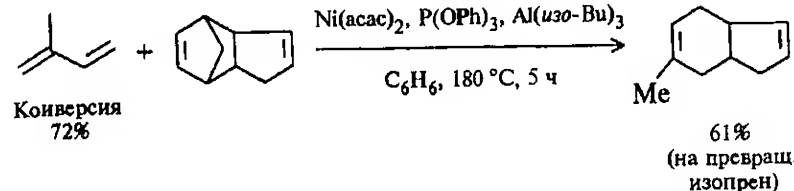
Т. кип. 181 °С [1]

75,2–75,3 °С/21 мм рт. ст. [2]

$n_D^{20} = 1,4931$  [1, 2]

$d_4^{20} = 0,9099$  [1, 2]

#### Получение [1, 2]

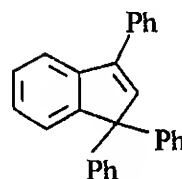


В автоклав периодического действия емкостью 1 л в токе азота подают 102 г (1,5 моль) свежеперегнанного изопрена и 198 г (1,5 моль) дициклопентадиена (99% чистоты). Содержимое автоклава нагревают при перемешивании до 180 °С и затем под давлением азота в автоклав подают (0,0039 моль)  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , растворенный в бензоле, а также трифенилфосфит и триизобутилалюминий (ТИБА) в соотношении  $\text{Ni} : \text{P} : \text{Al} = 1 : 1 : 10$  (концентрация катализатора = 0,0112 моль/л). Реакционную массу перемешивают 5 ч. [Автоклав охлаждают. Катализатор разрушают метанолом и отделяют фильтрованием через  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .] Фракционированной дистилляцией собирают фракцию, в которой продукт реакции (5-метил-4,9,7,8-тетрагидроинден) составляет 43% (от теории). Остаток представляет собой смолообразный продукт. Выделение целевого продукта из полученного погона проводят ректификацией (100 теоретических тарелок) [2] с выходом 61% (на превращенный изопрен при конверсии 72%), 98,7% чистоты [ГХ, адсорбент – этиленпропиленовый эластомер, газ-носитель гелий, 150 °С].

#### Литература

1. Сеидов Н. М., Гейдаров М. А. //Докл. АН Азербайдж. ССР. 1972. Т. 28. № 6–7. С. 33; А. с. 282648 СССР (1969). Б. И. 1970. № 30. РЖХим. 1971. Т. 21. Н161П. С. А. 1971. V. 75, 50231 v.
2. Платэ А. Ф., Беликова Н. А. //Ж. Общей химии. 1960. Т. 30. № 12. С. 3953.

#### 1,3,3-ТРИФЕНИЛИНДЕН



$\text{C}_{27}\text{H}_{20}$

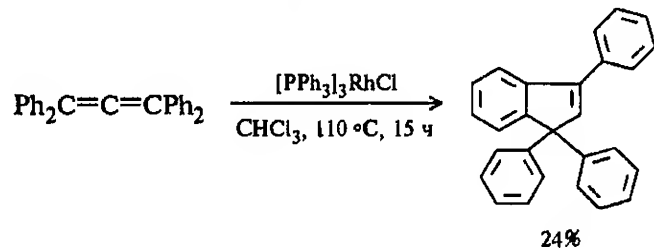
$M = 344,455$

Т. пл. 128,5–130,5 °С [1]

135 °С [2]

Бесцветное вещество.

## Получение [1]

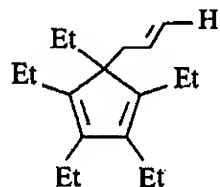


Раствор 2,0 г (5,8 ммоль) тетрафенилаллена и 0,15 г хлоротрис(трифенилфосфин)родия(I) в 10 мл хлороформа нагревают в инертной атмосфере при 110 °С в течение 15 ч в запаянной трубке. По окончании реакции растворитель упаривают и полутвердый остаток промывают гексаном. Получают 1,15 г твердого вещества (ГХ, смесь целевого и исходного аллена). Тройной перекристаллизацией из этанола получают 0,46 г (24%) 1,3,3-трифенилиндана с Т. пл. 128,5–130,5 °С (Т. пл. 135 °С [2] получено из этанола с последующей перекристаллизацией из бензола до образования бесцветного вещества).

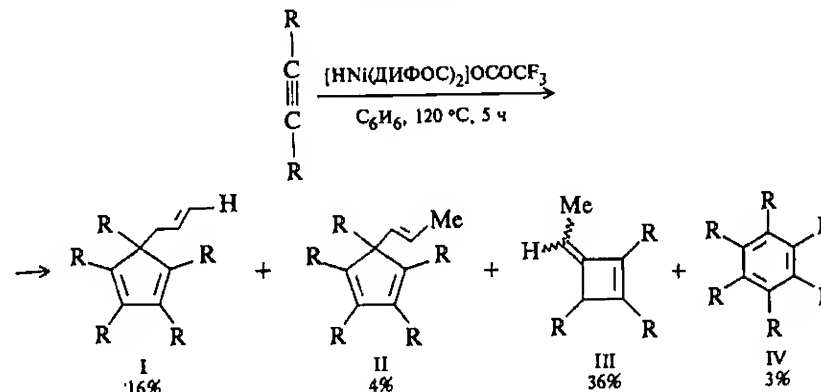
## Литература

1. Jones F. N., Lindsey R. V. // J. Org. Chem. 1968. V. 33. № 10. P. 3838.
2. English J., Jr., Brucher F. V., Jr. // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. № 17. P. 4279.

## ПЕНТАЭТИЛ-5-АЛЛИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕН-1,3

 $\text{C}_{18}\text{H}_{30}$  $M = 246,435$ ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1640, 990, 910.Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 0,37 т ( $J = 7,0$  Гц, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0,75–1,15 м (12H,  $\text{CH}_3$ ); 1,38 к ( $J = 7,0$  Гц, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 1,70–2,35 м (10H,  $\text{CH}_2$ ); 4,50–5,50 м (3H,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ) [2].

## Получение [1]



R = Et

В стеклянную ампулу емкостью 20 мл, заполненную аргоном, помещают 0,387 г (0,4 ммоль) никелевого гидридного комплекса  $[\text{HNi}(\text{ДИФОС})_2]\text{OSOCF}_3^*$  в 5 мл абсолютного бензола и затем добавляют 1 мл (8,8 ммоль) 3-гексина. Ампулу охлаждают в жидком азоте, вакуумируют, герметизируют, нагревают до 120 °С и встряхивают при заданной температуре 5 ч. Получают (ГХ) циклотримеры: целевой пентаэтил-5-аллилциклопентадиен-1,3 (I), пентаэтил-5-пропенилциклопентадиен-1,3 (II), гексаэтилбензол (IV), а также циклодимер – 1,2,4-триэтил-3-этилиденциклобутен-1 (III). Выходы рассчитаны на загруженный исходный гексин-3 при конверсии 99%. Кроме того, образуется вязкое масло, которое содержит  $\text{CF}_3\text{COO}$ -группу (ИК). Летучие продукты выделяют из реакционной смеси дистилляцией (Т. масл. бани ~ 200 °С, 1 мм рт. ст.). Разделение и очистку получаемых продуктов проводят с помощью препаративной ГЖХ. Структура целевого продукта I подтверждена методами ИК- и ЯМР-спектроскопий.

## Литература

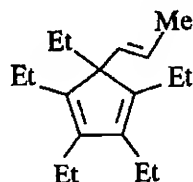
1. Inoue Y., Iton Y., Hashimoto H. // Chem. Lett. 1978. № 8. P. 911.
2. Inoue Y., Iton Y., Kazama M., Hashimoto H. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1980. V. 53. № 11. P. 3329.
3. Inoue Y., Iton Y., Hashimoto H. // Chem. Lett. 1978. № 6. P. 633.

\*Катонный гидридный комплекс никеля см. 1.2.4-Триэтил-3-этилиденциклобутен-1,  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}$ , [C4].

# ПЕНТАЭТИЛ-5(ПРОПЕНИЛ)ЦИКЛОПЕНТАДИЕН-1,3

$C_{18}H_{30}$

$M = 246,435$

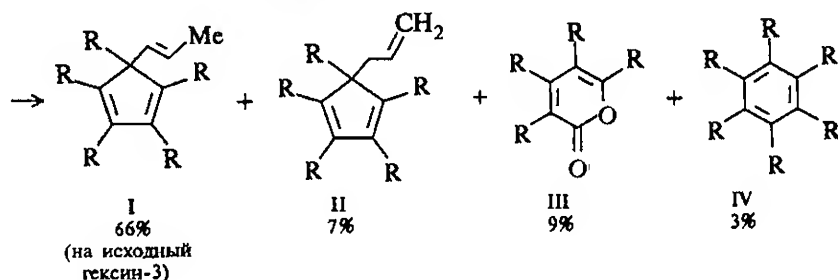
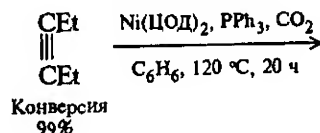


ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 972.

Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м. д.,  $C_6D_6$ ): 0,44 т ( $J = 7,0$  Гц, 3H,  $CH_3$ ); 0,96 м (12H,  $CH_3$ ); 1,50 д ( $J = 6,0$  Гц, 3H,  $CH_2C=$ ); 1,60 к ( $J = 7,0$  Гц, 2H,  $CH_2$ ); 1,85-2,34 м (8H,  $CH_2$ ); 4,81 д ( $J = 15,6$  Гц, 1H,  $HC=CHCH_3$ ); 5,33 м (1H,  $HC=CHCH_3$ ).

УФ-Спектр (этанол,  $\lambda_{max}$ , нм): 206, 239, 265.

## Получение [1]



$R = C_2H_5$  (Et)

В автоклав из нержавеющей стали емкостью 100 мл, снабженный магнитной мешалкой и предварительно промытый аргонном, загружают 110 мг (0,4 ммоль)  $Ni(ЦОД)_2$ , 0,4 г (1,6 ммоль) трифенилфосфина в 5 мл абсолютного бензола. Затем добавляют 1 мл (8,8 ммоль) гексина-3. Автоклав закрывают герметично и затем впрысывают  $CO_2$  под давлением 50 атм (25 °C). Температуру в автоклаве поднимают до 120 °C и выдерживают в течение 20 ч. После окончания реакции автоклав охлаждают, стравливают остаточный  $CO_2$ . Согласно ГЖХ, получают целевой продукт, а также пентаэтил-5-аллилциклопентадиен-1,3 (II) и небольшие количества тетраэтил-2-пирона (III) и гексаэтилбензола (IV). Структура целевого продукта I подтверждается данными ИК-, УФ- и ЯМР  $^1H$ -спектров.

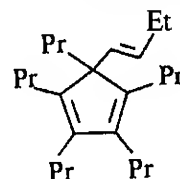
## Литература

- Inoue Y., Iton Y., Hashimoto H. // Chem. Lett. 1977. N 8. P. 855; 1978. № 6. P. 633.
- Inoue Y., Iton Y., Kazama H., Hashimoto H. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1980. V. 53. № 11. P. 3329.

# ПЕНТАПРОПИЛ-5-(БУТ-1Е-ЕН-1-ИЛ)ЦИКЛОПЕНТАДИЕН-1,3

$C_{24}H_{42}$

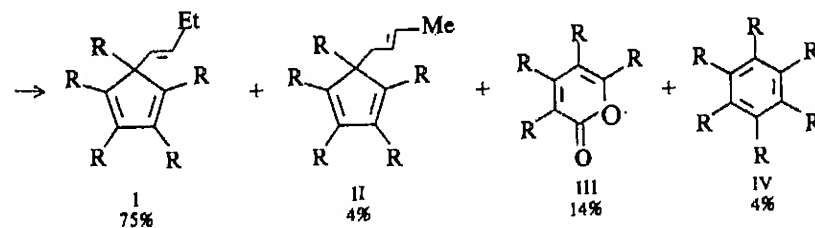
$M = 330,5958$



ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 970 (транс  $C=C$ ).

Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м. д.,  $C_6D_6$ ): 0,7-1,1 м (18H,  $CH_3$ ); 1,2-1,9 м (12H,  $CH_2$ ); 1,9-2,5 м (10H,  $CH_2C=$ ); 4,81 д (1H,  $J = 15,4$  Гц,  $HC=CHC_2H_5$ ); 5,47 дт (1H,  $J = 15,4$  и 6,5 Гц,  $HC=CHC_2H_5$ ).

## Получение [1]



$R = n-C_3H_7$  (Pr)

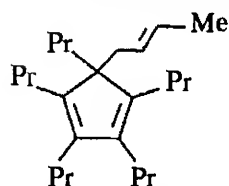
В автоклав из нержавеющей стали емкостью 100 мл, снабженный магнитной мешалкой, предварительно промытый аргонном, загружают 110 мг (0,4 ммоль)  $Ni(ЦОД)_2$ , 0,4 г (1,6 ммоль) трифенилфосфина в 5 мл абсолютного бензола и затем октин-4 (6,8 ммоль). Автоклав герметизируют и затем под давлением 50 атм (25 °C) впрысывают  $CO_2$ . Температуру в автоклаве поднимают до 120 °C и выдерживают в течение 20 ч при перемешивании. Автоклав охлаждают. Остаточный  $CO_2$  стравливают.

Получают (ГХ) целевой продукт I (75% на загруженный октин-4), а также пентапропил-5-(бут-2Е-ен-1-ил)циклопентадиен-1,3 (II), небольшое количество тетрапропил-2-пирона C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> (III) и гексапропилбензола (IV). Конверсия октина-4 составляет 100%. Летучие продукты выделяют из реакционной смеси дистиляцией [Т. масл. бани ~ 200 °С] при 1 мм рт. ст. Очистку и разделение продуктов проводят с помощью препаративной ГЖХ. Структура целевого продукта подтверждена методами ИК- и <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопий. Большое значение константы *J* = 15,4 Гц и сильное поглощение при 970 см<sup>-1</sup> указывают на *транс*-конфигурацию двойной связи в 1-бутенильной группе.

#### Литература

1. Inoue Y., Iton Y., Kazama H., Hashimoto H. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1980. V. 53. № 11. P. 3329.

#### ПЕНТАПРОПИЛ-5-(БУТ-2Е-ЕН-1-ИЛ)ЦИКЛОПЕНТАДИЕН-1,3

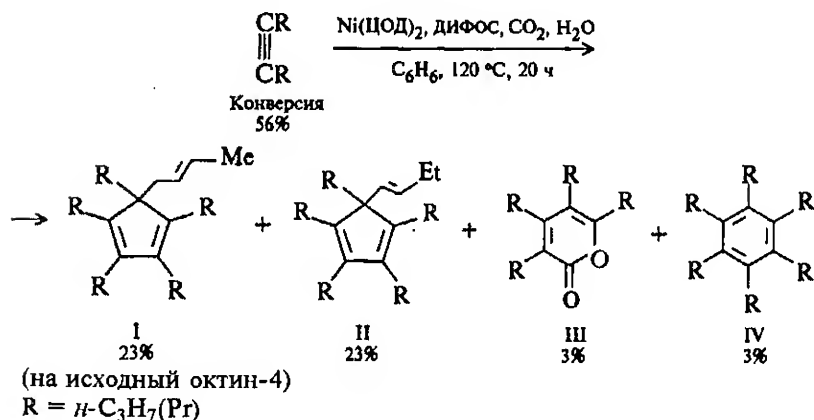


C<sub>24</sub>H<sub>42</sub>

*M* = 330,5958

ИК-Спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 965 (*транс* C=C).  
Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м. д., C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 0,6–1,1 м (15H, CH<sub>3</sub>); 1,2–1,7 м (15H, CH<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub>C=); 1,8–2,4 м (10H, CH<sub>2</sub>C=); 4,9–5,6 м (2H, CH=CH).

#### Получение [1]



В автоклав из нержавеющей стали емкостью 100 мл, снабженный магнитной мешалкой и предварительно промытый аргонном, загружают 110 мг (0,4 ммоль) Ni(ЦОД)<sub>2</sub> и 341 мг (0,8 ммоль) дифенилфосфиноэтана в 5 мл абсолютного бензола, затем октин-4 (6,8 ммоль) и H<sub>2</sub>O (6,5 ммоль). Автоклав герметизируют и затем под давлением 50 атм (25 °С) впрессовывают CO<sub>2</sub>. Автоклав нагревают до 120 °С и перемешивают содержимое в течение 20 ч. По окончании реакции автоклав охлаждают и стравливают остаточный CO<sub>2</sub>.

Получают (ГЖХ) целевой продукт I, а также пентапропил-5-(бут-1Е-ен-1-ил)циклопентадиен-1,3 (II), тетрапропилпирон (III) и гексапропилбензол (IV). Летучие продукты выделяют из смеси дистиляцией (Т. масл. бани ~ 200 °С, 1 мм рт. ст.). Разделение и очистку проводят с помощью препаративной ГЖХ. Структура целевого продукта I подтверждена методами ИК- и <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопий. Сильное поглощение в области 965 см<sup>-1</sup> в ИК-спектре свидетельствует о том, что двойная связь в 2-бутенильной группе имеет *транс*-конфигурацию.

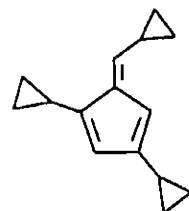
#### Литература

1. Inoue Y., Iton Y., Kazama H., Hashimoto H. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1980. V. 53. № 11. P. 3329.

#### 1,3,6-ТРИЦИКЛОПРОПИЛФУЛЬВЕН

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>

*M* = 198,3072

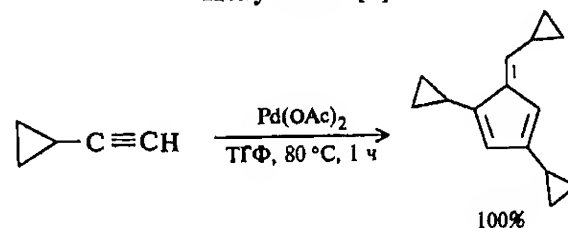


Масло вишневого цвета.

ИК-Спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 860, 1030, 1600, 1615, 3020, 3055.

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м. д., CCl<sub>4</sub>, 60 МГц): 0,33–0,85 (12H, CH<sub>2</sub>циклопропил); 0,92–1,60 (3H, CH<sub>3</sub>циклопропил); 6,15–6,70 (3H, C=CH).

#### Получение [1]

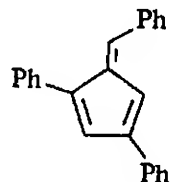


Раствор 0,11 г (0,5 ммоль)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  и 3,3 г (50 ммоль) циклопропилацетилена в 5 мл тетрагидрофурана помещают в инертной атмосфере в микроавтоклав и нагревают 1 ч при 80 °С. Полученный катализатор промывают водой, экстрагируют гексаном, фильтруют через  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и затем элюируют гексаном. Растворитель упаривают. Получают 1,3,6-трициклопропилфульвен в виде масла вишневого цвета. Соединение неустойчиво. Через несколько часов превращается в полимер.

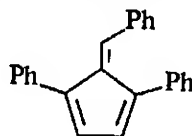
#### Литература

1. Джемилев У. М., Хуснутдинов Р. И., Щаднева Н. А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 10. С. 2360. Щаднева Н. А. Дисс. на соиск. ... канд. наук. Уфа. ИОХ УНЦ РАН. 1990.

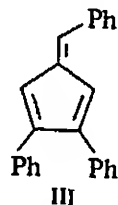
1,3,6-ТРИФЕНИЛФУЛЬВЕН (I)  
1,4,6-ТРИФЕНИЛФУЛЬВЕН (II)  
2,3,6-ТРИФЕНИЛФУЛЬВЕН (III)



I



II

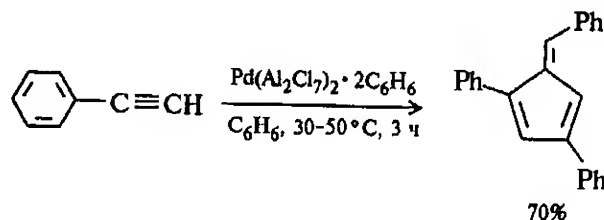


III

УФ-Спектр (I,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\lambda_{\text{макс}}$ , нм): 250, 320–330.

#### Получение

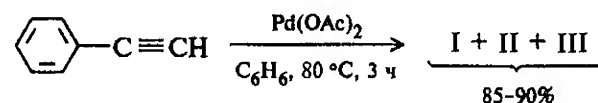
Способ 1 [1]



70%

К 25 мл бензольного раствора  $\text{Pd}(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  (0,0045 моль/л) при 30 °С в течение 1 ч добавляют при перемешивании по каплям 10 мл свежеперегнанного фенилацетилена. Перемешивание продолжают 2 ч, постепенно повышая температуру до 50 °С. Реакционную смесь фильтруют от небольшого количества осадка. К фильтрату добавляют 50 мл свежеперегнанного гексана. Выпавший осадок промывают гексаном, после чего растворяют в бензоле и хроматографируют на колонке с оксидом алюминия (II степень активности). Гексаном вымывают вишневые кристаллы 1,3,6-трифенилфульвена с выходом 70%.

Способ 2 [1]



В раствор 0,112 г (0,5 ммоль)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  в 25 мл свежеперегнанного бензола при 80 °С и непрерывном перемешивании добавляют по каплям 10 мл свежеперегнанного фенилацетилена. Через 3 ч реакцию прекращают. Реакционную смесь отфильтровывают от небольшого количества черного осадка (остаток катализатора). Концентрированный бензольный раствор коричневого осадка хроматографируют на колонке с оксидом алюминия (II степень активности). Гексаном вымывают вишневый осадок 1,3,6-трифенилфульвена (I), метанолом – более темный осадок 1,4,6-трифенилфульвена (II). Из выпаренного фильтрата двукратной перекристаллизацией из метанола выделяют коричневый осадок 2,3,6-трифенилфульвена (III).

#### Литература

1. Чуходжян Г. А., Абрамян Ж. И., Тоняк Г. М. и др. // Ж. орг. химии. 1981. Т. 17. № 9. С. 1831.

#### ТЕТРАЦИКЛО[4.3.1.1<sup>8,10</sup>.0<sup>7,9</sup>]УНДЕЦЕН-3



$\text{C}_{11}\text{H}_{14}$

$M = 146,2316$

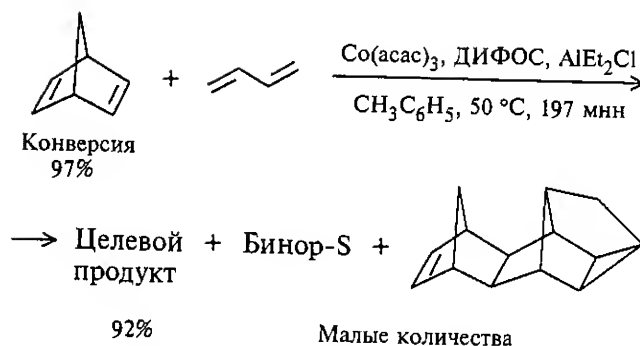
Т. кип. 66–67 °С/0,8 мм рт. ст. [1]

72–73 °С/5,0 мм рт. ст. [2]

$n_D^{26} = 1,5233$  [2]

## Получение

### Способ 1 [1]

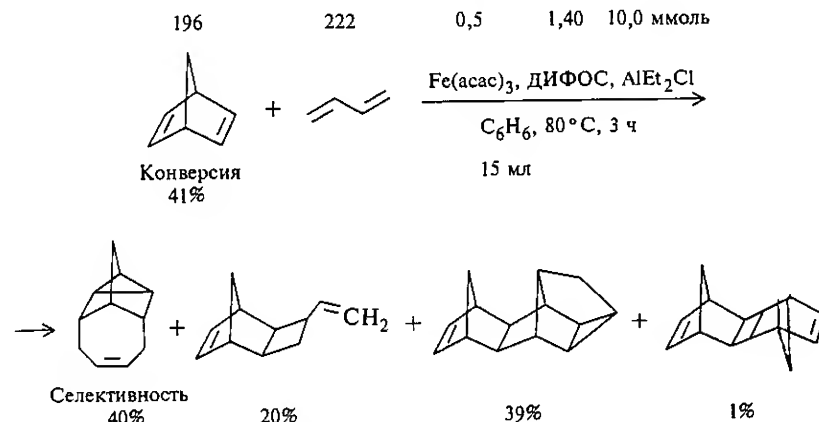


В реакционный сосуд марки Fisher-Porter помещают 0,712 г (2 ммоль)  $\text{Co}(\text{acac})_3$ , 1,194 г (3 ммоль) 1,2-дифенилфосфиноэтана, 2 мл (20 ммоль) норборнадиена в 35 мл толуола при 24 °С. Смесь перемешивают и деаэрируют (аргон) и затем охлаждают до -20 °С. Во второй сосуд добавляют 24 мл (224 ммоль) деаэрированного НБД, 30 мл (344 ммоль) бутадиена, после чего смесь нагревают до 24 °С.

После приготовления обеих смесей в первый сосуд осторожно добавляют 20 ммоль диэтилалюминийхлорида (1%-й р-р в толуоле) и нагревают содержимое до 50 °С. После охлаждения первого сосуда до 40 °С содержимое второго медленно передавливают в первый и перемешивают в течение всего времени реакции (197 мин). Реакция экзотермическая. Температуру реакции поддерживают 50 °С (макс.), охлаждая реакционную смесь на начальных стадиях и подогревая в конце цикла.

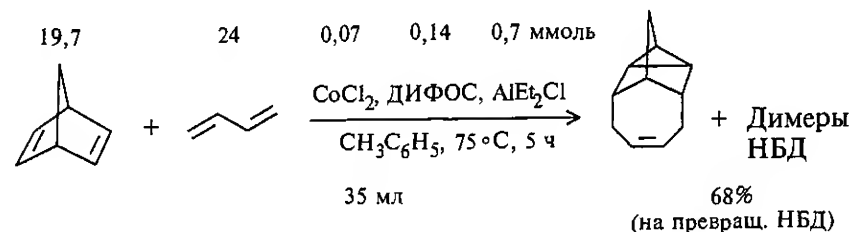
После окончания реакции реакционную смесь обрабатывают водным  $\text{HCl}$  при 0 °С для гашения катализатора. Углеводородную часть катализата отделяют, сушат и анализируют хроматографически. Выход целевого продукта 92% при конверсии НБД 97%. Перегонкой в вакууме получают образец с чистотой 99%. В реакционной смеси обнаружены небольшие количества димера НБД [Т. кип. (92% чистоты) 80–82 °С/1 мм рт. ст.,  $n_D^{26} \geq 1,530$  [2]], а также Бинора-S.

### Способ 2 [2]



Описание методики получения см. 3-Винилтрицикло[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]нонен-7 (способ 1),  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}$ , [C<sub>4</sub>].

### Способ 3 [3]



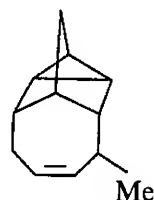
Общую методику получения см. 8-Этилидентетрацикло[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]нонан,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}$ , [C<sub>5</sub>].

### Литература

1. Lyons J.E., Myers H.K., Schneider A. // Ann. New Y. Ac. Sci. 1980. V. 333. P. 273.
2. Myers H.K., Schneider A. Pat. US 4152360 (1979). C. A. 1979. V. 91, 56479j.
3. Greco A., Carbonaro A., Dall'Asta G. // J. Org. Chem. 1970. V. 35. № 1. P. 271. Montedison S.p.A. Pat. Ital. 875513 (1970). C. A. 1975. T. 83, 27723p.
4. Carbonaro A., Cambisi F., Dall'Asta G. // J. Org. Chem. 1971. V. 36. № 10. P. 1443.



## 2-МЕТИЛТЕТРАЦИКЛО[4.3.1.1<sup>8,10</sup>.0<sup>7,9</sup>]УНДЕЦЕН-3



$C_{12}H_{16}$

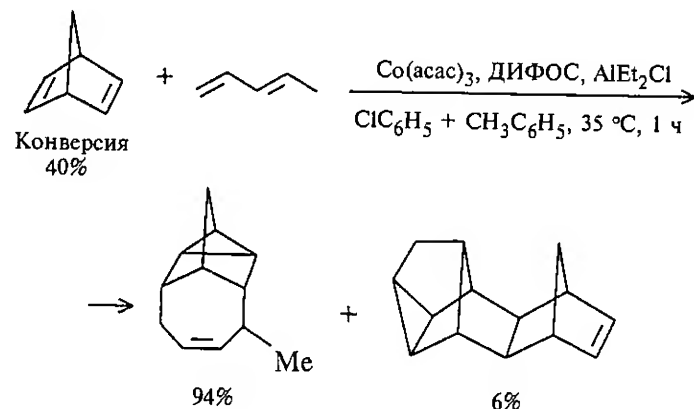
$M = 160,2584$

Т. кип. 47–48 °С/0,2 мм рт. ст.

$d_4^{20} = 0,9959$  [1]

### Получение

#### Способ 1 [1]



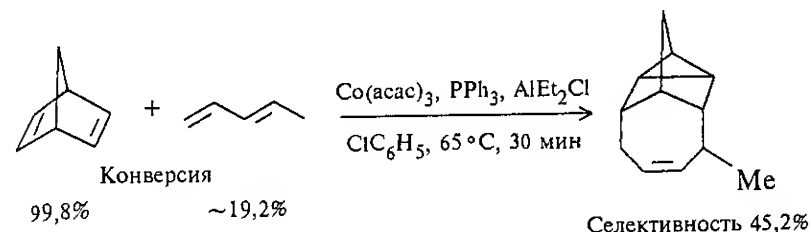
В стеклянный термостатируемый реактор вносят 0,01 г (0,02 ммоль)  $Co(acac)_3$ , 0,02 г (0,06 ммоль) 1,2-дифенилфосфиноэтана, 0,1 мл (0,1 ммоль) норборнадиена, а также 0,068 г (1 ммоль) *транс*-пентадиена-1,3. Смесь охлаждают до 0 °С, деаэрируют и встряхивают под аргоном.

Во второй стеклянный реактор помещают 0,5 мл хлорбензола, 0,7 мл толуола; 0,9 мл (9 ммоль) пентадиена-1,3, 0,5 мл (4,9 ммоль) норборнадиена. Смесь перемешивают и деаэрируют. Затем в первый реактор при 0 °С добавляют 0,6 ммоль диэтилалюминийхлорида (1 М р-р в толуоле). Содержимое второго реактора перекачивают в первый. Реакционную смесь перемешивают 1 ч, поддерживая температуру 35 °С. Затем катализатор гасят разбавленной HCl при 0 °С и органический слой анализируют с помощью ГЖХ.

Содержание целевого продукта в смеси составляет 94% при конверсии НБД 40%. Оставшиеся 6% составляет димер НБД – *экзо,экзо*-гексацикло[9.2.1.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>4,6</sup>.0<sup>5,9</sup>]тетрадец-12 (92%

чистоты, Т. кип. 80–82 °С/1 мм рт. ст.,  $n_D^{26} \geq 1,530$  [3]). После отделения и фильтрования органический слой разделяют с помощью препаративной ГЖХ.

#### Способ 2 [2]



В реакционный сосуд марки Fisher–Porter помещают 5,8 мг (0,016 ммоль)  $Co(acac)_3$ , 76,2 мг (0,29 ммоль) трифенилфосфина, 0,5 мл хлорбензола, 0,5 мл (4,9 ммоль) норборнадиена и 1,0 мл (10 ммоль) пентадиена-1,3. Реагенты перемешивают и деаэрируют азотом при температуре 25 °С. Затем к смеси в токе инертного газа добавляют 0,74 ммоль диэтилалюминийхлорида (1,9 М р-р в толуоле). После добавления диэтилалюминийхлорида наблюдается рост температуры до 65 °С, которую поддерживают в реакционном сосуде в течение 30 мин. Затем катализатор гасят изопропанолом. После отделения и очистки углеводородный продукт содержит 45,2% целевого содимера при конверсии НБД 99,8% и пентадиена-1,3 – 19,2%.

### Литература

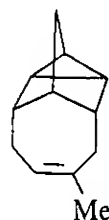
1. Lyons J.E., Myers H.K., Schneider A. // Ann. New Y. Ac. Sci. 1980. V. 333. P. 273.
2. Lyons J.E., Myers H.K., Jr., Schneider A. Pat. US 4 190610 (1980). С. А. 1980. Т. 93, 28782а.
3. Greco A., Carbonaro A., Dall'Asta G. // J. Org. Chem. 1970. V. 35. № 1. P. 271.

## 3-МЕТИЛТЕТРАЦИКЛО[4.3.1.1<sup>8,10</sup>.0<sup>7,9</sup>]УНДЕЦЕН-3

$C_{12}H_{16}$

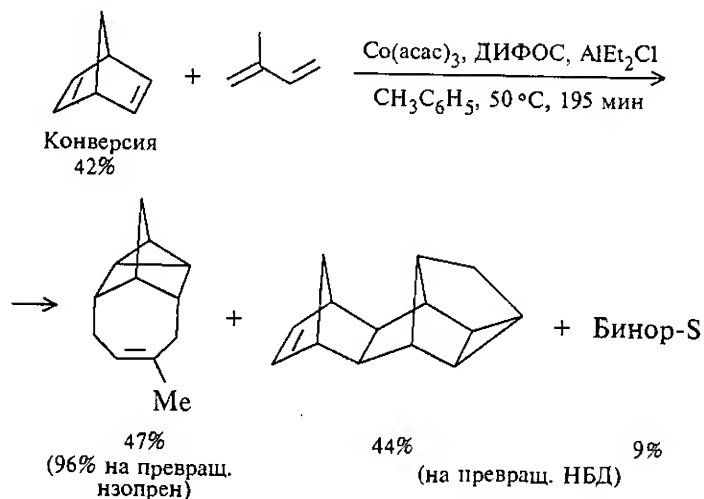
$M = 160,2584$

Т. кип. 47–48 °С/0,2 мм рт. ст. [1]



ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ , KBr): 5,95 ш ( $\text{C}=\text{C}$ ); [11,2; 11,4] с ( $\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}$ ); [12,5; 12,7] с (нотрицикловая структура  $\nabla$ ) [1].

### Получение [1]



В стеклянный термостатируемый реактор (для работы под давлением) помещают в токе аргона при перемешивании 1,19 г (1,2-дифенилфосфиноэтана (3 ммоль), 0,71 г (2 ммоль)  $\text{Co}(\text{asac})_3$ , 1 мл (0,10 моль) норборнадиена и 1 мл (0,01 моль) изопрена в 50 мл абсолютного толуола. Смесь охлаждают до 0 °С, деаэрируют и перемешивают под аргоном.

Во второй стеклянный реактор помещают 10 мл толуола, 0,90 моль НБД и 0,49 моль изопрена. Смесь перемешивают и деаэрируют. Затем в первый реактор при 0 °С осторожно добавляют 23 мл 1 М раствора диэтилалюминийхлорида, после чего содержимое второго реактора медленно передавливают в первый (~80 мин). Через 50 мин температура достигает 50 °С, которую поддерживают в течение последующих 65 мин. Затем катализатор дезактивируют разбавленной  $\text{HCl}$  при 0 °С, отделяют органический слой и анализируют методом ГЖХ, используя в качестве внутреннего стандарта абсолютный толуол.

Содержание целевого продукта составляет (ГЖХ) 48% (в расчете на НБД). В реакционной смеси присутствуют также димер НБД (Т. кип. 80–82 °С/1 мм рт. ст.,  $n_D^{26} \geq 1,530$  [2]) и Бинор-S в количестве (ГЖХ) 44% и 9% соответственно в расчете на превращенный НБД.

После отделения органического слоя, фильтрования и осушки органический слой перегоняют. Собирают фракцию (Т. кип.

47–48 °С/0,2 мм рт. ст., 10,7 г), которая содержит (ГЖХ) 89% целевого продукта. Последний (99,5% чистоты) выделяют с помощью препаративной ГЖХ (колонка 25 фут×1/4 дюйма, Карбовакс).

### Литература

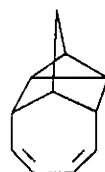
1. Lyons J.E., Myers H.K., Schneider A. // Ann. New Y. Ac. Sci. 1980. V. 333. P. 273.  
Myers H.K., Lyons J.E., Schneider A. Pat. US 4 100216 (1978). С. А. 1979. Т. 90, 22439k.
2. Greco A., Carbonaro A., Dall'Asta G. // J. Org. Chem. 1970. V. 35. № 1. P. 271.

### ТЕТРАЦИКЛО[4.3.1.1<sup>8,10</sup>.0<sup>7,9</sup>]УНДЕКАДИЕН-2,4

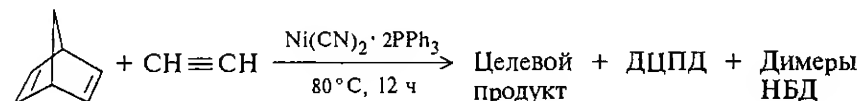


$M = 144,2158$

Т. кип. 52–54 °С/12 мм рт. ст. [1]



### Получение [1]



**Получение комплекса  $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{NiP}_2$ .** В двухлитровую круглодонную колбу помещают 11 г (0,30 моль)  $\text{Ni}(\text{CN})_2$ , предварительно высушенного в вакууме при 100 °С и тонкоизмельченного, и 78 г (0,30 моль) трифенилфосфина в 1 л абсолютного этанола, нагревают и кипятят при перемешивании с обратным холодильником. Серо-желтый цианид никеля в ходе реакции трансформируется в крупнокристаллическую массу светло-желтого цвета.

Еще горячий раствор декантируют (но не выбрасывают, так как он содержит непрореагировавший трифенилфосфин, который можно использовать в дальнейшем. Сырой  $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{PPh}_3$  обрабатывают этанолом, экстракты отмучивают декантацией. Сырой продукт сушат в сушильном шкафу при 90 °С и затем экстрагируют исходный цианид никеля метиленхлоридом. Выход комплекса составляет 39 г (62% от теории в расчете на исходный  $\text{Ni}(\text{CN})_2$ ). Полученный  $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{NiP}_2$  ( $M = 635,30$ ) плохо растворяется в органических растворителях, лучше – в метиленхлориде.

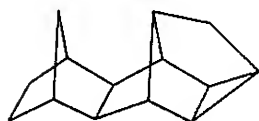
В качающийся автоклав вместимостью 250 мл, промытый азотом, помещают 37 г (0,4 моль) норборнадиена и 3 г (4,72 ммоль)  $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{PPh}_3$ , вдавливает ацетилен под давлени-

ем 25 атм (остаточное давление азота 5 атм), нагревают до 80 °С и выдерживают 12 ч. По окончании реакции реакционную массу перегоняют, отбирая 5 г фракции с Т. кип. 50–55 °С/12 мм рт. ст., из которой с помощью препаративной ГЖХ выделяют 2,8 г чистого целевого продукта. Наряду с целевым в реакционной смеси образуются дициклопентадиен и димеры НБД, которые отделяют перегонкой.

#### Литература

1. Schrauzer G.N., Glockner P. // Chem. Ber. 1964. Bd. 97. № 9. S. 2451.

экзо,экзо-ГЕКСАЦИКЛО[9.2.1.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>4,6</sup>.0<sup>5,9</sup>]ТЕТРАДЕКАН (I)  
экзо,экзо-ГЕКСАЦИКЛО[9.2.1.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>4,6</sup>.0<sup>5,9</sup>]ТЕТРАДЕЦЕН-12 (II)



I

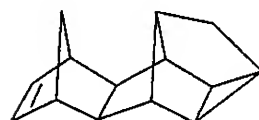
$C_{14}H_{18}$

$M = 186,2962$

$d_4^{20} = 1,0675$  [1]

ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ , KBr): 12,4 с; 12,5 (плечо); 12,6 (плечо, нотициклановая структура V).

Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м. д.,  $CCl_4$ ): 0,80 м (2H); 0,95 м (1H, нотициклановая структура V).



II

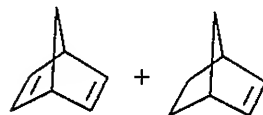
$C_{14}H_{16}$

$M = 184,2804$

Т. кип. 80–82 °С/1 мм рт. ст. [2]

$n_D^{26} \geq 1,530$

#### Получение [1]



Конверсия  
22%

Селективность  
42% 44%

В стеклянный термостатируемый сосуд для работы под давлением помещают 0,356 г (1 ммоль)  $Co(acac)_3$ , 0,597 г (1,5 ммоль) 1,2-дифенилфосфиноэтана в 15 мл абсолютного толуола, содержащего 1 мл (10 ммоль) норборнадиена и 5 г (50 ммоль) норборнена. Полученный раствор деаэрируют и охлаждают до –10 °С.

Во второй стеклянный сосуд для работы под давлением помещают 10 мл толуола, 10,6 г (100 ммоль) НБД и 27,43 г (280 ммоль) НБ. В первый сосуд после охлаждения добавляют 1,8 г (15 мл 1 М р-ра в толуоле) диэтилалюминийхлорида. В течение 20 с температура поднимается на 1 °С. В этот момент содержимое второго сосуда медленно перекачивают в первый.

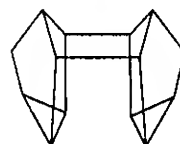
Температуру протекающей экзотермической реакции поддерживают ниже 50 °С интенсивным охлаждением в течение 27 мин, после чего реакционную смесь охлаждают до 35 °С и выдерживают при пониженной температуре 100 мин. Затем температуру поднимают до 40–60 °С за 15 мин, катализатор гасят водной  $HCl$ , фильтруют, отделяют органический слой и анализируют его методом ГЖХ.

Получают содимер экзо,экзо-гексацикло[9.2.1.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>4,6</sup>.0<sup>5,9</sup>]тетрадекан (I) и димер НБД экзо,экзо-гексацикло[9.2.1.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>4,6</sup>.0<sup>5,9</sup>]тетрадецен-12 (II). Перегонкой органического слоя (Т. кип. 94 °С/0,5 мм рт. ст.) получают погон (3,5 г), содержащий 54% (I) и 45% (II). Разделение и очистку полученных продуктов проводят с помощью капиллярной ГЖХ. Продукты I и II получают с чистотой 88% и 92% соответственно.

#### Литература

1. Lyons J.E., Myers H.K., Schneider A. // Ann. New Y. Ac. Sci. 1980. V. 333. P. 273; J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978. № 15. P. 636; Pat. US 4 190611 (1980). C. A. 1980. T. 93, 49740a.
2. Greco A., Carbonaro A., Dall'Asta G. // J. Org. Chem. 1970. V. 35. № 1. P. 271.

эндо,цис,эндо-ГЕПТАЦИКЛО[8.4.0.0<sup>2,12</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>4,6</sup>.0<sup>5,9</sup>.0<sup>11,13</sup>]ТЕТРАДЕКАН (БИНОР-S)



$C_{14}H_{16}$

$M = 184,2804$

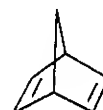
Т. пл. 65–66 °С [1]

Бесцветные кристаллы.

ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 790–800 (замещенный нотициклан).

#### Получение

##### Способ 1 [1]



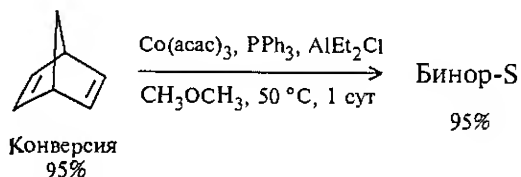
$Rh_2(CF_3COO)_4$ ,  $PPh_3$   
 $C_2H_5OH$ , 100 °С, 2 ч

Бинор-S

99%

Раствор 0,020 г (0,03 ммоль)  $\text{Rh}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4$ , 0,016 г (0,06 ммоль) трифенилфосфина и 0,3 мл норборнадиена в 1 мл этанола помещают в вакуумированную заполненную аргоном ампулу емкостью 2 мл. Затем ампулу вакуумируют, запаивают и нагревают при 100 °С в течение 2 ч. Цвет раствора меняется от сине-зеленого до красно-оранжевого. Раствор охлаждают. Выпавший осадок белого цвета отфильтровывают. Перекристаллизацией из этанола получают чистый образец целевого Бинора-S с выходом 99%.

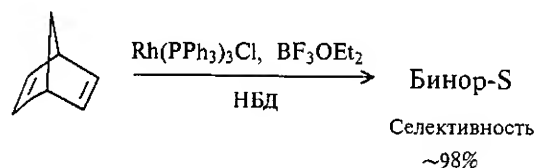
#### Способ 2 [3]



В стеклянный сосуд, выполненный из пирекса, с крышкой из армированного стекла, вместимостью 15 мл, снабженный пробкой для отбора проб с помощью шприца и внутренним погружным термометром, помещают 7 мг (0,02 ммоль)  $\text{Co}(\text{acac})_3$ , 4 мг (0,02 ммоль) трифенилфосфина и 0,9 мл (8,3 ммоль) норборнадиена в 0,9 мл диэтилового эфира. Полученную смесь деаэрируют, продувая смесь аргоном, после чего сосуд охлаждают [во избежание быстро нарастающей экзотермической реакции при добавлении диэтилалюминийхлорида (ДЭАХ)]. Затем (осторожно!) в сосуд вносят 0,4 мл ДЭАХ (1 М р-р в толуоле). Добавление восстановителя (АОС) вызывает рост температуры (*Осторожно! Вскипание! Самопроизвольный разогрев!*). Температуре дают подняться максимум до 50 °С, при этом цвет раствора меняется от зеленого через коричневый в желто-оранжевый (янтарь), после чего раствор оставляют при указанной температуре (50 °С) на ночь.

Катализатор охлаждают. Целевой Бинор-S выделяют а) непосредственно перегонкой из реакционной смеси в вакууме; б) гашением катализата метанолом, разделением двух слоев с последующей дистилляцией целевого продукта из углеводородного слоя в вакууме; в) кристаллизацией (при охлаждении) целевого продукта из реакционной массы после ее гашения.

#### Способ 3 [2]

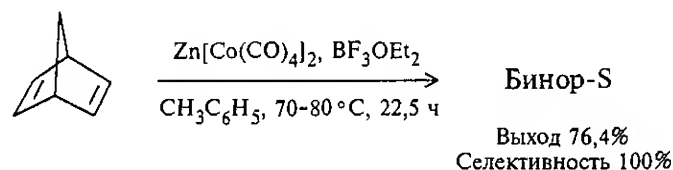


**Внимание!** Синтез Бинора-S (способ 3 и 4) иногда может протекать с взрывной стремительностью! Необходимые меры предосторожности – хорошая вентиляция, эффективные охлаждающие бани (сухой лед/ацетон), отсутствие открытого огня, свежеперегнанные норборнадиен и  $\text{BF}_3\text{OEt}_2$ .

20 мл свежеперегнанного норборнадиена помещают в колбу, снабженную обратным холодильником. Катализатор (0,2 г)  $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$  с последующим добавлением 1 мл свежеперегнанного  $\text{BF}_3\text{OEt}_2$  вносят затем в колбу и инициируют димеризацию НБД слабым подогревом. [Как только начинается экзотермическая реакция, внешний нагрев прекращают.] Для упорядочения хода реакции время от времени используют охлаждение.

По окончании реакции смесь растворяют в метиленхлориде, промывают разбавленным водным бикарбонатом, фильтруют и разбавляют 100 мл метанола. Затем метиленхлорид упаривают, слегка нагревая смесь на паровой бане. Бинор-S отделяют в виде желтоватого слоя, который кристаллизуется при стоянии (Т. пл. 59–60 °С). В результате дальнейшей очистки получают продукт (65–65,5 °С) (дистилляция в вакууме при 73 °С/1–2 мм рт. ст.). Бинор-S образуется с количественным выходом и селективностью 98%. Другие димеры НБД составляют ≤10%.

#### Способ 4 [4]



**Получение катализатора  $\text{Zn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ .** В автоклав емкостью 705 мл загружают 12 г (0,184 моль) цинковой пыли и 400 мл 10%-го раствора  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  в толуоле. Затем в автоклав подают монооксид углерода [3000 psi\* (204 атм), 20 °С] и нагревают автоклав с одновременным встряхиванием до 200 °С [4750 psi\* (323 атм)] в течение 12 ч. После окончания реакции автоклав охлаждают, стравливают монооксид углерода.

Золотисто-желтый раствор отфильтровывают в токе инертного газа (азота) в кристаллизатор, предварительно охлажденный до –78 °С. Катализатор (30,95 г желтого кристаллического  $\text{Zn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ ) отфильтровывают и содержат в сухом деаэрированном инертном газе (азоте). Катализаторы  $\text{Cd}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  и  $\text{In}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$  готовят аналогично. Условия реакций см. в табл. 21.

\* psi = фунт на квадратный дюйм, ~0,068 атм.

Таблица 21

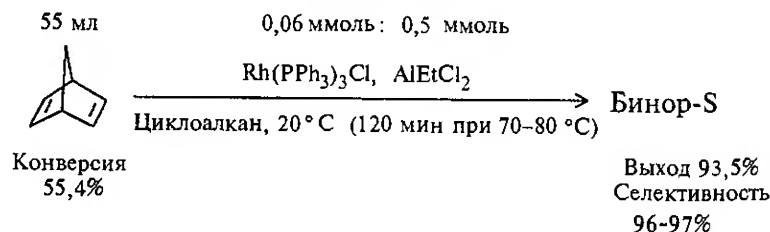
Параметры реакции получения катализаторов,  
используемых в синтезе Бинора-S [4]

Катализатор	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> , 10%-й р-р в толуоле, мл	Металл, г	СО при 20 °С (200 °С), атм	Время, ч	Выход, г
Cd[Co(CO) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	200	7,40	~200 (326)	16	12,50
In[Co(CO) <sub>4</sub> ] <sub>3</sub>	200	4,56	204 (326)	10	2,96
Zn[Co(CO) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	400	12	204 (323)	12	30,95

В деаэрированный реактор емкостью 500 мл, снабженный мешалкой, обратным холодильником, термометром, делительной воронкой и вводом для инертного газа, помещают 100 мл толуола, 0,81 г (2 ммоль) Zn[Co(CO)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> и 2,28 г (1,62 ммоль) BF<sub>3</sub>O Et<sub>2</sub>. Затем в реактор при перемешивании медленно подают 226 г (2,45 моль) НБД и нагревают реакционный сосуд до 70 °С. Введение НБД заканчивают через 1,5 ч, все это время в реакторе поддерживают температуру 70–80 °С, периодически используя баню со льдом. Для поддержания данной температуры в течение последующих 21 ч используют нагрев.

После охлаждения смесь обрабатывают водным 5%-м раствором HCl, сушат безводным Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, обесцвечивают активированным углем (марки Norit) и подвергают вакуумной перегонке при 73 °С/1–2 мм рт. ст. Целевой Бинор-S получают с выходом 76,4% (174,01 г). Перекристаллизовывают из этанола и сушат P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Т. пл. 65 °С).

## Способ 5 [5]



Метод отличается мягким режимом, позволяет увеличить выход и селективность димеризации НБД.

## Литература

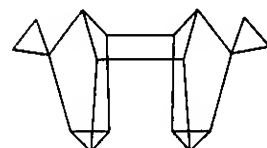
1. Гольдшлегер Н.Ф., Азбель Б.И., Григорьев А.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 3. С. 635.  
Гольдшлегер Н.Ф., Азбель Б.И., Хидекель М.Л. // Там же. 1983. № 6. С. 1342.  
Шульпин Г.Б. Органические реакции, катализируемые комплексами металлов. М.: Наука. 1988. С. 139.
2. Schrauzer G.N., No R.K.Y., Schlenger G. // Tetrahedron Lett. 1970. № 8. Р. 543.

3. Meyers H.K., Schneider A. Pat. US 4 208355 (1980). С. А. 1980. V. 93. 238935d. РЖХим. 1981. Т. 5, Н104П.

4. Schrauzer G., Bastian B.N., Fosselius G.A. // J. Am. Chem. Soc. 1966. V. 88. № 21. Р. 4890.

5. Suld G., Schneider A., Meyers H.K. Pat. US 4 031150 (1977). С. А. 1977. V. 87, 151778g. РЖХим. 1978. Т. 4, П239П.

эндо, цис, эндо-ГЕПТАЦИКЛО[8.4.0.0<sup>2,12</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>4,6</sup>.0<sup>5,9</sup>.0<sup>11,13</sup>]ТЕТРАДЕКАН-7,14-ДИ(СПИРО-1'-ЦИКЛОПРОПАН)  
[СПИРО-БИНОР-S]

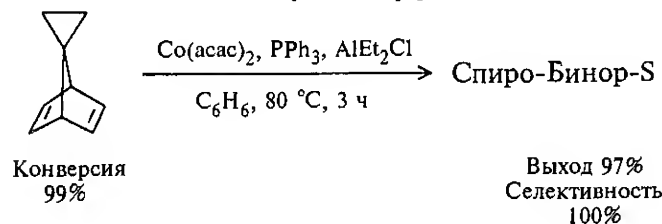
C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>

M = 236,356

Т. пл. 135–136 °С [1]

Бесцветные кристаллы.

## Получение [1]



В стеклянный реактор емкостью 25 мл, снабженный термометром, обратным холодильником, капельной воронкой, магнитной мешалкой и вентилем для подачи аргона помещают в токе аргона 0,08 г (0,3 ммоль) Co(асас)<sub>2</sub>, 0,16 г (0,6 ммоль) PPh<sub>3</sub>, 10 мл абсолютного толуола и 3,5 г (29,7 ммоль) 7-спироциклопропилнорборнадиена. Раствор перемешивают при комнатной температуре до полного растворения компонентов катализатора. Затем раствор охлаждают до –5÷–10 °С и (по каплям!) добавляют при перемешивании 2,1 ммоль AlEt<sub>2</sub>Cl. Полученную смесь перемешивают при –5 °С в течение 15 мин, затем нагревают до 80 °С и выдерживают 3 ч.

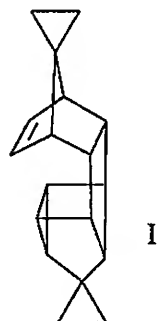
После охлаждения до комнатной температуры в реакционную смесь добавляют 2 мл метанола. Дезактивированный катализатор отделяют от продуктов реакции, пропуская реакционную смесь через колонку размером 15–150 мм, заполненную силикагелем (40–80 мкм). Колонку промывают 150 мл пентана. Раство-

ритель упаривают. Остаток анализируют с помощью ГЖХ. Целевой спиро-Бинор-S (3,47 г, 97%) с селективностью 100% выделяют перекристаллизацией из смеси толуол:этанол (7:3).

#### Литература

1. Муслимов З.С. Дисс. на соиск. ... канд. хим. наук. Уфа, ИХ БНЦ УрО РАН. 1988.

**эндо,эндо-ГЕКСАЦИКЛО[9.2.1.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>4,6</sup>.0<sup>5,9</sup>]ТЕТРАДЕЦ-12-ЕН-7,14-ДИ(СПИРО-1'-ЦИКЛОПРОПАН)**



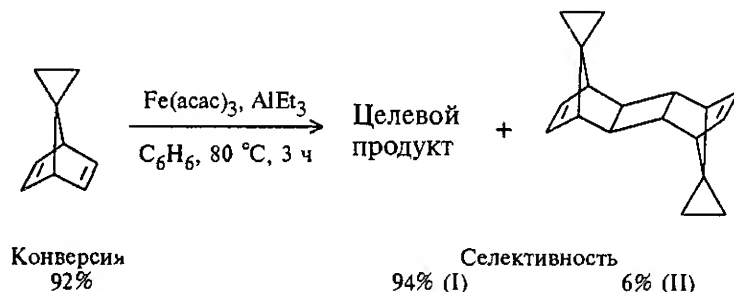
$C_{18}H_{20}$

$M = 236,356$

Т. пл. 60–60,5 °C [1]

Бесцветные кристаллы.

#### Получение\* [1]



\* При использовании в реакции лиганда-активатора а)  $PPH_3$  конверсия исходного НБД составляет 86%, общий выход димеров достигает 82% при селективности I и II 93 и 7% соответственно; б)  $P(o-Tol)_2Ph$  и восстановителя  $AlEt_2Cl$  конверсия НБД составляет 80%, общий выход димеров достигает 78% при селективности I и II 97 и 3% соответственно.

В стеклянный реактор емкостью 25 мл, снабженный термометром, обратным холодильником, капельной воронкой, магнитной мешалкой и вентилем для подачи аргона помещают в токе аргона 0,1 г (0,3 ммоль)  $Fe(acac)_3$ , 10 мл абсолютного бензола и 3,5 г (29,7 ммоль) 7-спироциклопропилнорборнадиена. Раствор перемешивают при комнатной температуре до полного растворения компонентов катализатора. Затем раствор охлаждают до  $-5 \div -10$  °C и (по каплям!) добавляют при перемешивании 2,1 ммоль  $AlEt_3$ . Полученную смесь перемешивают при  $-5$  °C в течение 15 мин, затем нагревают до 80 °C и выдерживают 3 ч.

После охлаждения до комнатной температуры в реакционную смесь добавляют 2 мл метанола. Дезактивированный катализатор отделяют от продуктов реакции, пропуская реакционную смесь через колонку размером 15×150 мм, заполненную силикагелем (40–80 мкм). Колонку промывают 150 мл пентана. Растворитель упаривают. Остаток анализируют с помощью ГЖХ. Общий выход димеров I и II [Т. пл. (II) 211,5–212 °C] составляет 80%.

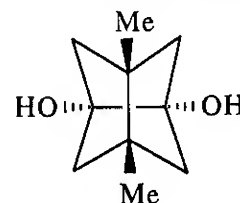
#### Литература

1. Муслимов З.С. Дисс. на соиск. ... канд. хим. наук. Уфа, ИХ БНЦ УрО РАН. 1988.

**1,5-ДИГИДРОКСИ-3,7-ДИМЕТИЛТРИЦИКЛО[3.3.0.0<sup>3,7</sup>]ОКТАН**

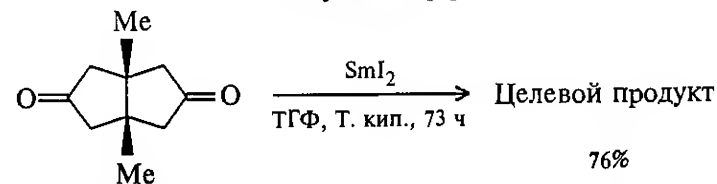
$C_{10}H_{16}O_2$

$M = 168,2352$



ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ , KBr): 3480, 3300, 2960, 2880, 1480, 1300, 1062.  
Спектр ЯМР  $^1H$  (8, м. д.,  $[D_6]$  ДМСО, 200 МГц): 4,88 с (2H, OH); 1,57 д ( $J = 7$  Гц, 4H); 1,47 д ( $J = 7$  Гц, 4H); 1,01 с (6H,  $CH_3$ ).  
Спектр ЯМР  $^{13}C$  (8, м. д.,  $[D_6]$  ДМСО, 50 МГц): 78,69 с (CON); 57,23 т ( $CH_2$ ); 41,13 с ( $CCCH_3$ ); 16,70 к ( $CH_3$ ).

#### Получение [1]



К 100 мл (4 ммоль [2]) 0,04 М раствора  $SmI_2$  в тетрагидрофуране (ТГФ) добавляют по каплям 166 мг (1 ммоль) *цис*-1,5-

диметилбицикло[3.3.0]октан-диона-3,7 в 5 мл ТГФ в атмосфере азота [3]. Смесь кипятят с обратным холодильником в течение 1 ч, затем добавляют 0,08 мл (4 ммоль) воды.

После завершения реакции (кипятиение с обратным холодильником, 72 ч, контроль с помощью ТЖХ) смесь охлаждают и добавляют 0,1 М НСl до растворения желтого осадка. Затем раствор экстрагируют эфиром, объединенные эфирные экстракты моют (насыщенный раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , насыщенный раствор  $\text{NaCl}$ ) и сушат  $\text{MgSO}_4$ . Растворитель упаривают. Остаток очищают с помощью колоночной хроматографии (силикагель,  $\text{EtOAc}:\text{Et}_2\text{O} = 1:1$ ). Получают 128 мг целевого продукта.

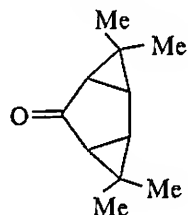
#### Литература

1. Hoffman H.M.R., El-Khawaga A.M., Oehlerking H.-H.//Chem. Ber. 1991. Bd. 124. № 9. S. 2147.
2. Girard P., Namy J.L., Kagan H.B.//J. Am. Chem. Soc. 1980. V. 102. № 8. P. 2693.
3. Bertz S.H., Cook J.M., Gavish A., Wiess U.//Org. Synth. 1986. V. 64. P. 27.

#### 3,3,7,7-ТЕТРАМЕТИЛ-транс-ТРИЦИКЛО[4.1.0.0<sup>2,4</sup>]ГЕПТАНОН-5

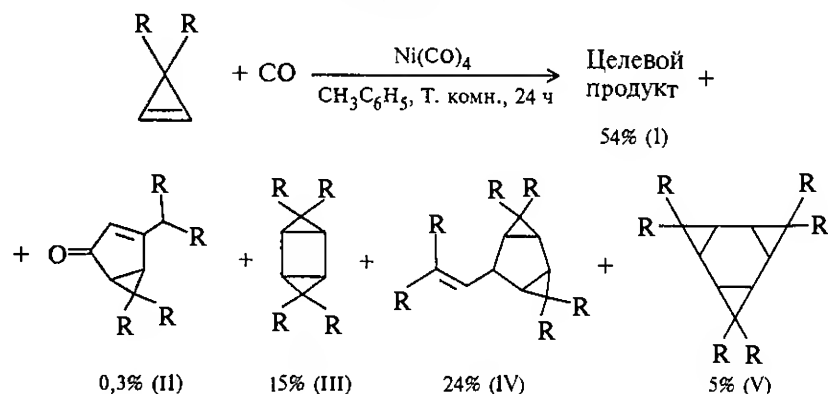


$$M = 164,2468$$



ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1715 ( $\text{C}=\text{O}$ , интенс.) [1].

#### Получение [1]



$\text{R} = \text{CH}_3$

В автоклав из нержавеющей стали емкостью 200 мл помещают раствор 0,3 мл  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  в 20 мл толуола. Раствор охлаждают до  $-78^\circ\text{C}$ , после чего добавляют по каплям 8,0 г (0,12 моль) диметилциклопропена и одновременно под давлением  $\text{CO}$  (60 атм). Автоклав выдерживают при комнатной температуре 24 ч (максимальное давление 70 атм). По окончании реакции давление  $\text{CO}$  сбрасывают.

Получают 28 г светло-желтого раствора, который затем перегоняют. Фракция 1 (17,6 г, Т. кип. до  $25^\circ\text{C}/0,5$  мм рт. ст.) содержит толуол (91,5%, ГХ) и 3,3,6,6-тетраметил-транс-трицикло[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]гексан (III) (выход 0,9 г = 11%). Фракция 2 (6,8 г, бесцветная жидкость, Т. кип.  $4-65^\circ\text{C}/0,5$  мм рт. ст.) содержит (ГХ) 59,4% целевого 3,3,7,7-тетраметил-транс-трицикло[4.1.0.0<sup>2,4</sup>]гептанона-5 (I) (выход 4,0 г = 54%), (ГХ) 4,4% (III) (выход 0,3 г = 4%), (ГХ) 0,7% 2-изопропил-6,6-диметилбицикло[3.1.0]гексен-2-она-4 (II) (выход 48 мг = 0,3%), (ГХ) 27% 3,3,7,7-тетраметил-5-(2-метилпропен-1-ил)-транс-трицикло[4.1.0.0<sup>2,4</sup>]гептана (IV) (выход 1,8 г = 24%) и (ГХ) 6,1% 3,3,6,6,9,9-гексаметилтетрацикло[6.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]нонана (V) (выход 0,4 г = 5%). Твердый остаток составляет 0,5 г. Выделение продуктов реакции проводят с помощью препаративной ГХ [HUPRE-AP6 402, 4 м,  $\varnothing 20$  мм, 20% ЕМО, Хромосорб Р, газ-носитель азот, 4 мл/мин,  $170^\circ\text{C}$ ]. Получают 3,6 г целевого продукта с чистотой 99,6% (ГХ) и характеризуют методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

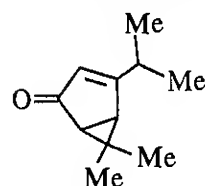
#### Литература

1. Binger P., Brinkmann A.//Chem. Ber. 1978. Bd. 111. № 7. S. 2689.

#### 2-ИЗОПРОПИЛ-6,6-ДИМЕТИЛБИЦИКЛО[3.1.0]ГЕКСЕН-2-ОН-4



$$M = 164,2468$$



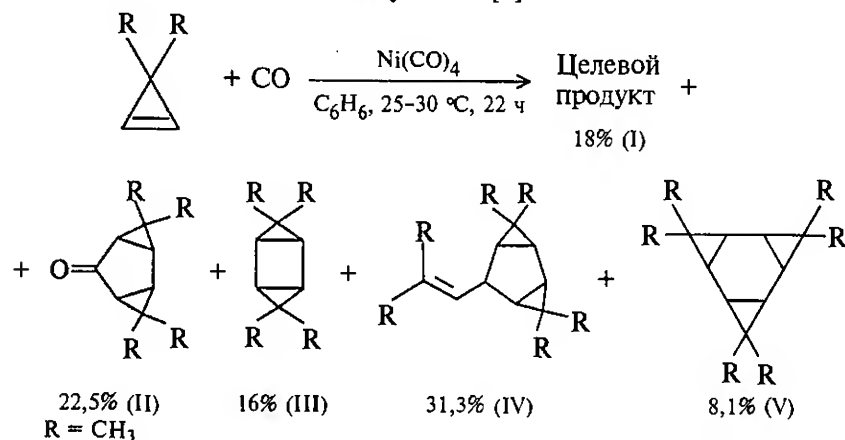
Бесцветная жидкость, 93% чистоты [1].

ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , вещество, 93% чист., ГХ): 1690, ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1595-865 ( $\text{C}=\text{C}$ ).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.,  $\text{CCl}_4$ , 80 МГц, ТМС): 5,52 с (1H); 2,37 септ. ( $J = 7$  Гц, 1H); 2,04 д ( $J = 4,6$  Гц, 1H); 1,79 д ( $J = 4,6$  Гц, 1H) и 0,98 с и 0,95 д ( $J = 7$  Гц, 12H). [1].



# Получение [1]



Через раствор 0,3 мл Ni(CO)<sub>4</sub> в 20 мл абсолютного бензола при комнатной температуре пропускают ток СО в течение 2 ч и одновременно прикапывают из воронки 8,0 г (0,12 моль) охлажденного до -78 °С диметилциклопропена. Температура при этом поднимается максимально до 30 °С, а цвет раствора изменяется от бесцветного через желтый в оранжевый.

Реакционную смесь выдерживают в течение 20 ч при 25-30 °С и затем перегоняют. Фракция 1 (18,2 г, Т. кип. до 30 °С/0,5 мм рт. ст.) содержит (ГХ) 92,1% бензола и 6,9% 3,3,6,6-тетраметил-*транс*-трицикло[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]гексана (III) (выход\* 1,3 г = 16%). Фракция 2 (бесцветная жидкость, 6,7 г, Т. кип. 45-50 °С/0,0001 мм рт. ст.) содержит (ГХ) 26,9% 3,3,7,7-тетраметил-*транс*-трицикло[4.1.0.0<sup>2,4</sup>]гептанона-5 (II) (выход 1,8 г = 22,5%), (ГХ) 21,6% целевого продукта I (выход 1,5 г = 18%), (ГХ) 37,4% 3,3,7,7-тетраметил-5-(2-метилпропен-1-ил)-*транс*-трицикло[4.1.0.0<sup>2,4</sup>]гептана (IV) (выход 2,5 г = 31,3%) и (ГХ) 9,7% гексаметилтетрацикло[6.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]нонана (V) (выход 0,65 г = 8,1%). Твердый остаток составляет 0,59 г. Выделение продукта I проводят с помощью препаративной ГХ [НУРЕ-АР6 402, колонка 4 м, Ø20 мм, 20% ЕМО, Хромосорб Р, газ-носитель азот (4 мл/мин, 170 °С)]. Получают 0,3 г\*\* целевого продукта, 2,7% и 3,3% составляют II и неидентифицированные продукты соответственно.

## Литература

1. Binger P., Brinkmann A.//Chem. Ber. 1978. Bd. 111. № 7. S. 2689.

\*Выходы продуктов I-V подсчитаны по фракциям.

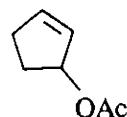
\*\*В ходе препаративного выделения происходит частичная изомеризация целевого продукта I в неидентифицированные продукты.

# 1-АЦЕТОКСИЦИКЛОПЕНТЕН-2 [ЦИКЛОПЕНТ-2-ЕН-1-ИЛ АЦЕТАТ]



M = 126,1548

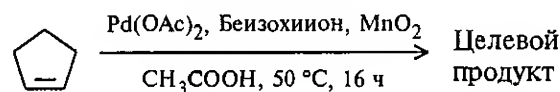
Т. кип. 79-82 °С/60 мм рт. ст.



Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м. д., CDCl<sub>3</sub>, 20 МГц): 6,10 м (1H); 5,83 м (1H, H<sup>2</sup>), 5,69 м (1H); 2,03 с (3H, OAc); 2,60-1,70 м (4H).

Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (δ, м. д., CDCl<sub>3</sub>, 100 МГц): 170,91; 137,41; 129,18; 80,35; 30,95; 29,65; 21,19.

## Получение [1]



Конверсия\*  
95% (ГЖХ)

66%

В 250 мл уксусной кислоты вносят 1,122 г (5 ммоль) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 2,162 г (20 ммоль) бензохинона и 10,44 г (120 ммоль) MnO<sub>2</sub>. Полученную суспензию катализатора помещают в круглодонную колбу вместимостью 500 мл, снабженную обратным холодильником, и перемешивают при температуре реакции 50 °С в течение 30 мин. Затем добавляют олефин (циклопентен, 100 ммоль), после чего смесь перемешивают в течение обозначенного времени (16 часов).

После охлаждения до комнатной температуры добавляют 250 мл смеси пентан:эфир = 1:1, и смесь перемешивают еще 30 мин. Затем фильтруют в вакууме на воронке Бюхнера через слой Целита (5-10 мм). Этот слой тщательно промывают 250 мл смеси пентан:эфир = 1:1, затем 250 мл H<sub>2</sub>O, опять 100 мл смеси пентан-эфир и 250 мл H<sub>2</sub>O. После отделения органической фазы водную фазу экстрагируют смесью пентан:эфир = 1:1 (250 мл×3). Объединенную органическую фазу промывают тщательно 250 мл H<sub>2</sub>O, 250 мл 2 М NaOH, 100 мл 2 М NaOH, 250 мл H<sub>2</sub>O и окончательно высушивают над безводным MgSO<sub>4</sub> (25 г).

После удаления растворителя полученный целевой продукт (8,33 г, 95% чистоты, содержит 5% гомоаллилацетата) (ГЖХ капилл.) очищают перегонкой или с помощью флеш-хроматографии.

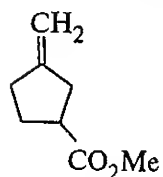
\* Конверсия =  $\frac{\text{Аллилацетат}}{\text{Аллилацетат} + \text{Исходный олефин}}$



# Литература

1. *Hansson S., Heumann A., Rein T., Akermark B./J. Org. Chem. 1990. V. 55. № 3. P. 975.*

## 1-КАРБОМЕТОКСИ-3-МЕТИЛЕНЦИКЛОПЕНТАН [3-МЕТИЛЕНЦИКЛОПЕНТАНМЕТИЛКАРБОКСИЛАТ]



$M = 140,2$

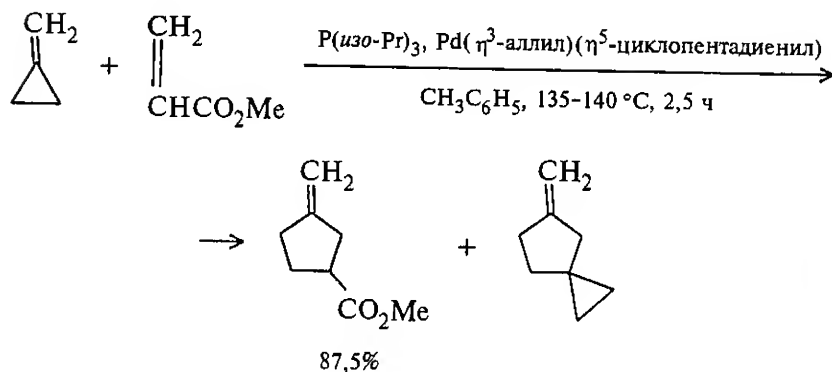
Т. кип. 54 °C/12 мм рт. ст. [3]  
(98,3% чистоты)

ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 1735 ( $C=O$ ), 880 (экзоцикл. метилен) [4].

Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м. д.,  $CCl_4$ , TMC): 1,7–2,9 м (7H,  $-CH$  и  $>CH_2$ ); 3,67 с (3H,  $CO_2CH_3$ ); 4,90 м (2H,  $=CH_2$ ) [4].

## Получение

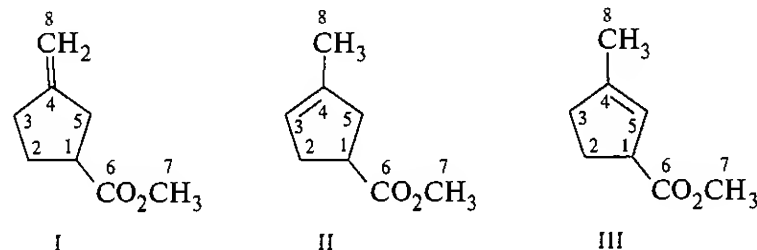
### Способ 1 [1]



Желтый раствор 0,57 г (2,7 ммоль) ( $\eta^3$ -аллил)( $\eta^5$ -циклопентадиенил)палладия [2] и 0,44 г (2,7 ммоль) триизопропилфосфина в 10 мл толуола и 2,5 г метилакрилата помещают в токе инертного газа в стальной автоклав емкостью 200 мл и нагревают до 135–140 °C. При заданной температуре за 2,5 ч в автоклав вводят со скоростью 40 мл/ч смесь 28,7 г (0,531 ммоль) метиленициклопропана и 41 г (0,516 ммоль) метилакрилата в 25 мл толуола, после чего промывают дозирующий насос 15 мл толуола. Согласно ГХ, реакционная масса (113 г) после окончания реакции содержит 42,2% толуола, 0,3% 5-метилспиро[2.4]гептана и 57,5% целевого продукта I (65 г = 87,55%).

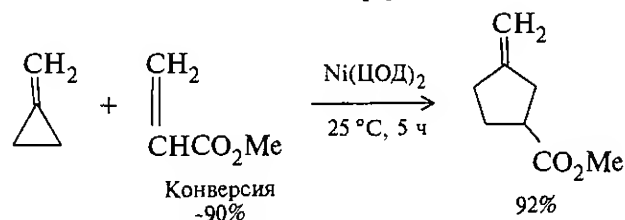
Реакционную массу перегоняют. Фракция 1 (46,6 г, Т. кип. до 30 °C/12 мм рт. ст.) содержит толуол (93,6%); 5-метилениспиро[2.4]гептан (0,6%), а также небольшое количество целевого эфира I (5,8%). Фракция 2 (61,1%, Т. кип. 54 °C/12 мм рт. ст.) содержит основное количество (81,5%) метилового эфира I (98,3% чистоты) и небольшое количество толуола (1,1%). Твердый остаток составляет 4,7 г.

При увеличении времени реакции до 10 ч получаемый эфир представляет собой смесь трех изомеров – I, II и III – с близкими значениями времени удерживания (в соотношении ~1:1:1, согласно величине сигналов ЯМР  $^{13}C$ ):



Спектры ЯМР  $^{13}C$  ( $\delta$ , м. д.,  $CDCl_3$ ):  
Продукт I: 44,15 д ( $C^1$ ); 30,12 т ( $C^2$ ); 32,30 т ( $C^3$ ); 150,30 с ( $C^4$ ); 36,50 т ( $C^5$ ); 175,72 с ( $C^6$ ); 51,54 к ( $C^7$ ); 106,03 т ( $C^8$ ) [1];  
Продукт II: 42,32 д ( $C^1$ ); 36,54 т ( $C^2$ ); 122,54 д ( $C^3$ ); 138,70 с ( $C^4$ ); 40,37 т ( $C^5$ ); 176,72 с ( $C^6$ ); 51,62 к ( $C^7$ ); 16,44 к ( $C^8$ ) [1];  
Продукт III: 50,76 д ( $C^1$ ); 27,38 т ( $C^2$ ); 36,54 т ( $C^3$ ); 138,70 с ( $C^4$ ); 122,54 д ( $C^5$ ); 176,72 с ( $C^6$ ); 51,62 к ( $C^7$ ); 16,44 к ( $C^8$ ) [1].

### Способ 2 [3]



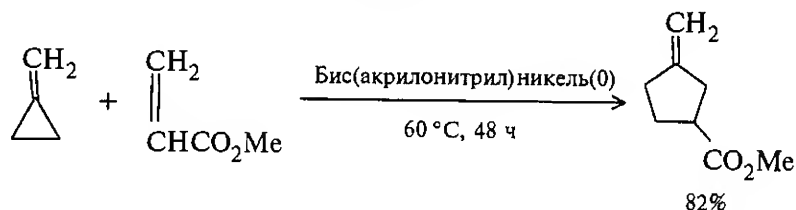
К ярко-красному раствору 0,56 г (2 ммоль)  $Ni(ЦОД)_2$  в 77,4 г (0,90 ммоль) метилакрилата в инертной атмосфере при комнатной температуре при перемешивании за 3 ч прикапывают 48,6 г (0,90 ммоль) метиленициклопропана, охлаждая последний до –78 °C (воронка с охлаждением). Температуру реакционной смеси 70 °C поддерживают с помощью водяной бани. Раствор становится темно-красным. При дальнейшем перемешивании в течение 2 ч реакционную массу охлаждают до 25 °C, после чего перегоняют с дефлегматором 60 см.

Фракция 1 (7,5 г, Т. кип. до 70 °С/750 мм рт. ст.) содержит исходный метилакрилат (92%), а также бутadiен-1,3 (5%) и изобутен (1,3%). Фракция 2 (115,2 г, 92% на исходные реагенты) содержит целевой метиловый эфир (бесцв., 98,3% чист., ГХ, Т. кип. 54 °С/12 мм рт. ст.). Остаток составляют 5-метиленспиробицикло[2.4]гептан (1,2%), ЦОД (0,5%) и твердый полимер (6 г).

#### Способ 3 [3]

Аналогично при -15 °С из 16 г метиленициклопропана и 2,6 г метилакрилата с использованием 0,6 г  $\text{Ni}(\text{ЦОД})_2$  за 24 ч получают целевой продукт с выходом 87%.

#### Способ 4 [4]

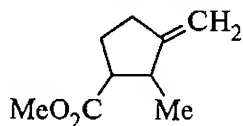


Раствор 0,54 г (10 ммоль) метиленициклопропана в избытке метилакрилата (15 мл) в присутствии 0,05 г (0,3 ммоль) бис(акрилонитрил)никеля нагревают в запаянной трубке при 60 °С в течение 48 ч в инертной (азот) атмосфере. После обычной обработки и перегонки получают 1:1-аддукт – 3-метиленциклопентанметилкарбоксилат.

#### Литература

1. Binger P., Schuchardt U.//Chem. Ber. 1981. Bd. 114. № 10. S. 3313.
2. Tatsuno Y., Yoshida T., Otsuka S.//Inorg. Synth. 1979. V. 19. P. 220.
3. Binger P., Brinkmann A., Wedemann P.//Chem. Ber. 1983. Bd. 116. № 8. S. 2920.
4. Noyori R., Odagi T., Takaya H.//J. Am. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 19. P. 5780.

#### транс-1-КАРБОМЕТОКСИ-2-МЕТИЛ-3-МЕТИЛЕНЦИКЛОПЕНТАН



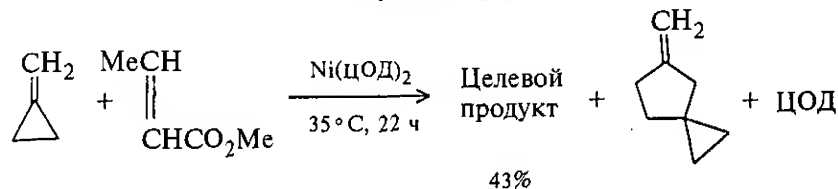
$$M = 154,2084$$

Т. кип. 73–74 °С/12 мм рт. ст.

ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , вещество): 1737 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 3065, 1652, 880 ( $>\text{C}=\text{CH}_2$ ), 1175 ( $\text{C}-\text{O}$ ).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.,  $\text{CCl}_4$ , 100 МГц, ТМС): 4,75 м (2Н); 3,61 с (3Н); 2,65–2,05 м (4Н); 2,0–1,75 м (2Н); 1,11 д ( $J = 6,5$  Гц, 3Н) [1].

#### Получение [1]



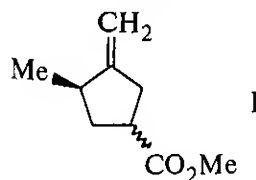
К смеси 0,60 г (2,18 ммоль)  $\text{Ni}(\text{ЦОД})$  и 22 г (0,22 моль) метилового эфира транс-кротоновой кислоты при 35 °С в токе аргона за 2 ч прикапывают (капельная воронка с охлаждением) 12 г (0,22 моль) метиленициклопропана, охлажденного до -78 °С. Смесь перемешивают при 35 °С в течение 20 ч, после чего отгоняют все летучие продукты (30,2 г) при Т. бани не выше 70 °С и давлении  $10^{-3}$  мм рт. ст. Куб (коричневый твердый остаток) составляет 3,3 г.

Полученную смесь продуктов подвергают фракционированной дистилляции. Фракция 1 (10 г, Т. кип. до 30 °С/12 мм рт. ст.) содержит (ГХ) метиловый эфир кротоновой кислоты (81,2%), а также 8,2% (0,82 г = 6,8%) 5-метиленспиробицикло[2,4]гептана, 4,2% ЦОД и 6,4% неидентифицированных продуктов (8 пиков). Промежуточный погон составляет 2,4 г (Т. кип. 30–72 °С). Фракция 2 (14,6 г, Т. кип. 73–74 °С/12 мм рт. ст., 96% чистоты, ГХ) содержит целевой продукт (выход 43%). Остаток составляет 3 г.

#### Литература

1. Binger P., Brinkmann A., Wedemann P.//Chem. Ber. 1983. Bd. 116. № 8. S. 2920.

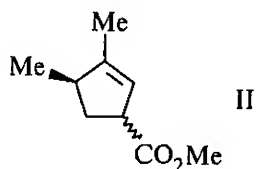
#### цис(транс)-1-КАРБОМЕТОКСИ-3-МЕТИЛ-4-МЕТИЛЕНЦИКЛОПЕНТАН (I) цис(транс)-1-КАРБОМЕТОКСИ-3,4-ДИМЕТИЛЦИКЛОПЕНТАН-2 (II) 1-КАРБОМЕТОКСИ-3,4-ДИМЕТИЛЦИКЛОПЕНТАН-3 (III)



$$M = 154,2084$$

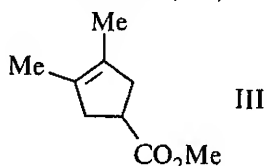
цис(транс)

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (I,  $\delta$ , м. д.,  $\text{CCl}_4$ , 80 МГц, ТМС, 87,7% чистоты, ГХ): 4,74 и 4,65 м (2Н); 3,44 с (3Н), 2,50 м (3Н); 1,9–1,5 м (3Н); [0,98 д ( $J = 6$  Гц) и 0,92 д ( $J = 6$  Гц), (3Н)] [1].



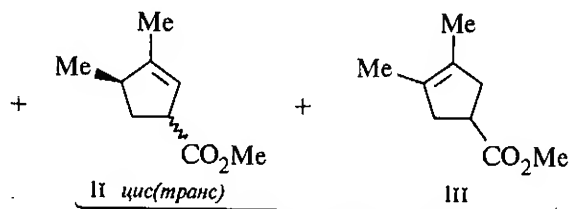
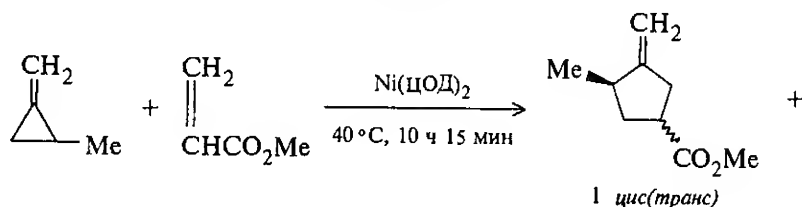
цис(транс)

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (II,  $\delta$ , м. д.,  $\text{CCl}_4$ , 80 МГц, ТМС, 91,4% чистоты, ГХ): 5,14 м (1H); 3,42 с (3H); 3,3 м (1H); 2,24 м (1H); 1,53 м (3H); 0,95 м (2H); 0,85 д ( $J = 6$  Гц, 3H).



Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (III,  $\delta$ , м. д.,  $\text{CCl}_4$ , 80 МГц, ТМС, 98,0% чистоты, ГХ): 3,50 с (3H); 2,79 м (1H); 2,42 м (4H); 1,48 с (6H).

### Получение [I]



Общий выход содимеров 33%

К смеси 0,28 г (1 ммоль)  $\text{Ni}(\text{ЦОД})_2$  и 30,8 г (358 ммоль) метилакрилата при 40 °С за 15 мин в атмосфере аргона прикапывают 6,1 г (90 ммоль) 1-метил-2-метиленциклопропана. Смесь перемешивают при 40 °С в течение 10 ч, после чего полученный винно-красный раствор перегоняют.

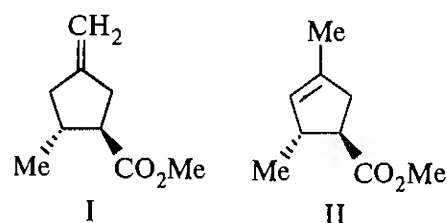
Фракция 1 (28 г, бесцветная жидкость, Т. кип. 25 °С/12 мм рт. ст.) содержит 92,7% метилакрилата, 0,7% пентадиена-1,4, 0,1% исходного 1-метил-2-метиленциклопропана, 3,7% изопрена, 1,9% транс- и 0,3% цис-пентадиена-1,3. Фракция 2 (6,7 г, Т. кип. 52–55 °С/10<sup>-3</sup> мм рт. ст.), согласно ГХ, содержит 30,2%

продукта I, 31,4% II и 7,0% изомера III (в сумме выход содимеров 4,6 г = 33%). Кроме того, 31,4% составляют 15 неизвестных соединений, а также 2% высшие олигомеры. Твердый остаток 0,1 г. Разделяют содимеры и выделяют продукты I–III с помощью препаративной газовой хроматографии (6 м, ХЕ60, Ø10 мм, 320 мл  $\text{N}_2$ /мин, 140 °С).

### Литература

1. Binger P., Brinkmann A., Wedemann P. // Chem. Ber. 1983. Bd. 116. № 8. S. 2920.

### транс-1-КАРБОМЕТОКСИ-5-МЕТИЛ-3-МЕТИЛЕНЦИКЛОПЕНТАН (I) 1-КАРБОМЕТОКСИ-3,5-ДИМЕТИЛЦИКЛОПЕНТАН-3 (II)



$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$

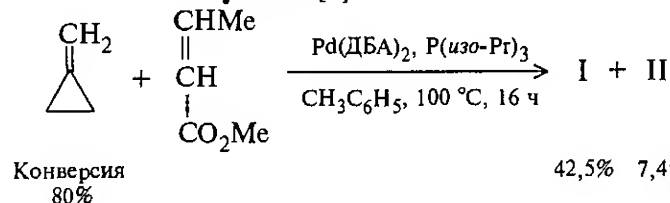
$M = 154,2084$

ИК-Спектр (I,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , 94,3% чистоты, ГХ): 1730 (CO), 1650 (C=C).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (I,  $\delta$ , м. д.,  $\text{CDCl}_3$ , ТМС): 4,81 м (2H); 3,65 с (3H); 3,17–1,75 шир. м (6H); 1,04 д ( $J = 5,5$  Гц, 3H).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (II,  $\delta$ , м. д.,  $\text{CDCl}_3$ , ТМС, 72,5% чистоты, ГХ [27,1% I]): 5,07 м (1H); 3,62 с (3H); 2,95 м (1H); 2,50 м (3H); 1,64 м (3H); 1,07 д ( $J = 6,5$  Гц, 3H) [1].

### Получение [I]



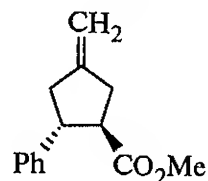
В инертной атмосфере смешивают 0,80 г (1,39 ммоль)  $\text{Pd}(\text{ДБА})_2$  с 0,22 г (1,39 ммоль) триизопропилфосфина и 21,9 г (219 ммоль) метилового эфира транс-кротоновой кислоты в 10 мл абсолютного толуола. Полученный красный раствор помещают в автоклав из нержавеющей стали емкостью 200 мл. Автоклав охлаждают до –78 °С, после чего заполняют 5,9 г (109 ммоль) метиленциклопропана. Содержимое автоклава встряхивают при 100 °С в течение 16 ч. По окончании реакции автоклав охлаждают, содержимое перегоняют.

Фракция 1 (23,1 г, Т. кип. до 26 °С/12 мм рт. ст.) содержит (ГХ) 5,4% исходного метиленциклопропана (1,2 г = 20%), 42,2% метилового эфира кротоновой кислоты, 35,7% толуола, 16,7% неидентифицированных продуктов, соответственно: 4,2, 4,2, 1,1, 2,4, 0,7, 2,3 и 1,8%. Фракция 2 (8,5 г, бесцветная жидкость, Т. кип. 58–62 °С/12 мм рт. ст.) содержит (ГХ) 83,5% целевого продукта I, 14,7% его изомера II, а также 1,8% неидентифицированных продуктов. Разделение продукта I (7,14 г = 42,5%, 94,3% чистоты, ГХ) и его изомера II (1,25 г = 7,4%, 72,5% чистоты, ГХ [27,1% II]) проводят с помощью препаративной ГХ.

#### Литература

1. Binger P., Schuchardt U. // Chem. Ber. 1981. Bd. 114. № 10. S. 3313.

#### 1-КАРБОМЕТОКСИ-5-ФЕНИЛ-3-МЕТИЛЕНЦИКЛОПЕНТАН



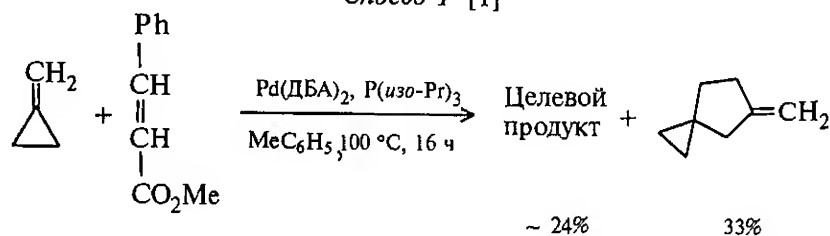
$C_{14}H_{16}O_2$

$M = 216,2792$

Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м. д.,  $CDCl_3$ , TMC): 7,23 с (5H); 4,90 м (2H), 3,50 с (3H); 3,30 м (1H); 2,90 м (1H); 2,74 шир. м (4H).

#### Получение

##### Способ 1 [1]



В автоклав из нержавеющей стали емкостью 200 мл в атмосфере аргона помещают раствор 0,51 г (0,89 ммоль)  $Pd(DBA)_2$ , 0,14 г (0,89 ммоль)  $P(iso-Pr)_3$  и 21,4 г (132 ммоль) метилового эфира коричной кислоты в 20 мл абсолютного толуола. Содержимое автоклава охлаждают до  $-78$  °С и вводят 7,1 г (132 ммоль) метиленциклопропана. После перемешивания при 100 °С в течение 16 ч автоклав охлаждают. Содержимое перегоняют. Куб (темный остаток) составляет 2,6 г.

Фракция 1 (18,8 г, Т. кип. до 25 °С/12 мм рт. ст.) содержит (ГХ) 12,6% 5-метиленспиробисцикло[2.4]гептана [2,37 г = 33%] и 86,5% толуола. Фракция 2 (15,4 г, Т. кип. 51–54 °С/0,01 мм рт. ст., кристаллизуется в приемнике) содержит (ГХ) 82,2% метилового эфира коричной кислоты, 15,3% целевого продукта I [2,4 г = 8,4%], а также три неидентифицированных продукта (2,5%). Фракция 3 (5,1 г, Т. кип. 57–64 °С/0,01 мм рт. ст., бесцветная жидкость) содержит (ГХ) 9,5% метилового эфира коричной кислоты, 86,0% продукта I [4,4 г = 15,5%], а также остаток (4,5%) из пяти неидентифицированных продуктов. Общий выход целевого продукта составляет 6,8 г (23,9%).

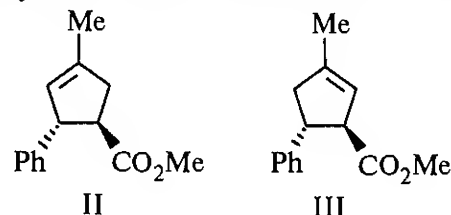
##### Способ 2 [1]

Если опыт проводят в аналогичных условиях, но в тетрагидрофуране, то получают целевой эфир с выходом 28%.

##### Способ 3 [1]

При использовании 0,50 г (2,25 ммоль)  $(\eta^3\text{-аллил})(\eta^5\text{-циклопентадиенил})$ палладия, 0,36 г (2,25 ммоль) триизопропилфосфина, 21,8 г (0,135 моль) метилового эфира коричной кислоты, а также 7,3 г (0,135 моль) метиленциклопропана в 20 мл толуола при 120 °С за 10 ч получают 10 г 1-карбометокси-5-фенил-3-метиленциклопентана (выход 35,5%).

При фракционировании (Т. бани 100–160 °С) целевой продукт I изомеризуется в цикlopентеновые производные:



Фракция (Т. кип. 65–70 °С/0,01 мм рт. ст.) содержит (I часть) метиловый эфир коричной кислоты (1,7%), II или III – (19,5%) и (II часть) – целевой I – (51,5%), II или III (24,3%).

Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м. д.,  $C_6D_6$ , TMC): 7,1 м+с (5H); 5,34 м (0,2H), 5,18 м (0,2H); 4,85 м (1,1H); 4,35 м (0,2H); 3,98 м (0,4H); 3,54 м (0,5H); 3,32 с (0,66H); 3,31 с (0,75H); 3,18 с (1,59H); 3–2 шир. м (4H); 1,53 м (1,3H).

#### Литература

1. Binger P., Schuchardt U. // Chem. Ber. 1981. Bd. 114. № 10. S. 3313.

**транс-1-КАРБО-трет-БУТОКСИ-3-МЕТИЛ-4-МЕТИЛЕНЦИКЛОПЕНТАН (I)**

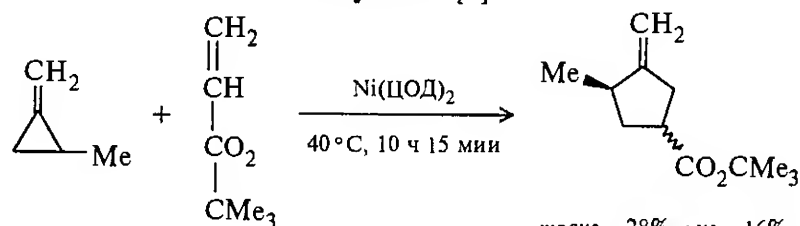
**цис-1-КАРБО-трет-БУТОКСИ-3-МЕТИЛ-4-МЕТИЛЕНЦИКЛОПЕНТАН (II)**



ИК-Спектр (I,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ , 91% чистоты, ГХ): 1730 (C=O), 1650 (C=C).  
Спектр ЯМР  $^1H$  (I,  $\delta$ , м. д.,  $CDCl_3$ , 80 МГц, ТМС, 91% чистоты, ГХ) [4,76 м, 4,70 м (2H)]; 2,5 шир. м (4H); 2,0 шир. м (1H); [1,45 м, 1,35 с (10H)]; 0,98 д ( $J = 6,5$  Гц, 3H).

ИК-Спектр (II,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ , 99% чистоты, ГХ): 1730 (C=O), 1630 (C=C).  
Спектр ЯМР  $^1H$  (II,  $\delta$ , м. д.,  $CDCl_3$ , 80 МГц, ТМС, 99% чистоты): [4,82 м, 4,73 м (2H)]; 2,55 м (4H); 2,3–1,87 шир. м (1H); 1,87–1,45 шир. м (1H); 1,39 с (9H); 1,04 с (3H) [1].

**Получение [1]**



К смеси 0,28 г (1 ммоль)  $Ni(ЦОД)_2$  и 32,2 г (0,252 моль) трет-бутилакрилата при 40 °C за 15 мин в атмосфере аргона прикапывают 4,3 г (0,063 моль) 1-метил-2-метиленциклопропана. Смесь перемешивают при 40 °C в течение 10 ч, после чего раствор перегоняют. Фракция 1 (29,3 г, бесцветная жидкость, Т. кип. 30 °C/12 мм рт. ст.) содержит (ГХ) 88,3% исходного трет-бутилакрилата, 2,6% пентадиена-1,4, 1,1% изопрена (всего 1,1 г = 25% изомеров), 1,1% исходного циклопропана, а также 6,9% многочисленных неизвестных продуктов. Фракция 2 (6,2 г, Т. кип. 55–60 °C/10<sup>-3</sup> мм рт. ст.) содержит (ГХ) 54,8% целевого продукта I и 28,6% его цис-изомера (II). Неизвестные соединения составляют 6,4%, 5,5% и 3%. Разделение и выделение продуктов реакции проводят с помощью препаративной ГХ (4,5 м FFAP, Ø8 мм, 280 мл  $N_2$ /мин, 100 °C). Выход продуктов I и II составляет 3,4 г = 28% и 2 г = 16% соответственно.

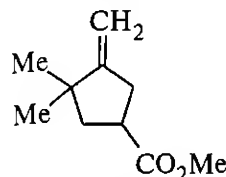
**Литература**

1. Binger P., Brinkmann A., Wedemann P.//Chem. Ber. 1983. Bd. 116. № 8. S. 2920.

**1-КАРБОМЕТОКСИ-3,3-ДИМЕТИЛ-4-МЕТИЛЕНЦИКЛОПЕНТАН**

$C_{10}H_{16}O_2$

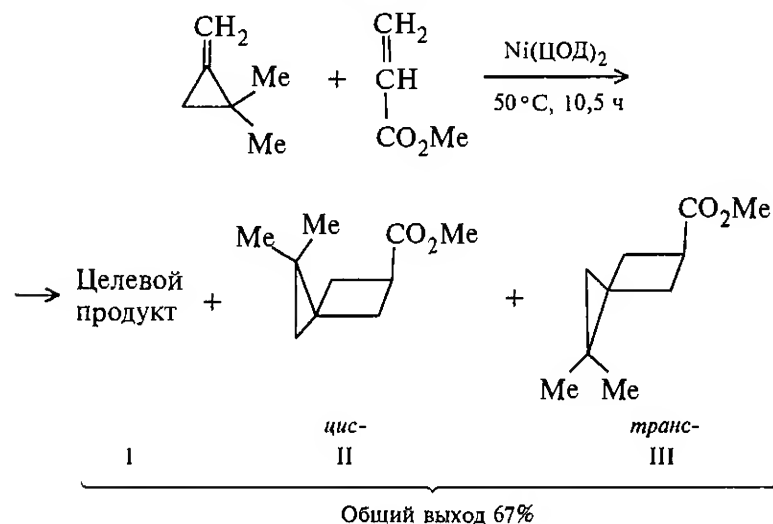
$M = 168,2352$



ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ , вещество): 1735 (C=O), 883 ( $=CH_2$ ).

Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м. д.,  $CCl_4$ , 80 МГц, ТМС): 1,00 и 1,10 с [3H каждый,  $C(CH_3)_2$ ]; 1,6–2,9 м (5H,  $-CH$  и  $>CH_2$ ); 3,68 с (3H,  $CO_2CH_3$ ); 4,74 м (2H,  $=CH_2$ ) [2].

**Получение [1]**



К раствору 0,14 г (0,5 ммоль)  $Ni(ЦОД)_2$  в 19 г (220 ммоль) метилакрилата при 50 °C в атмосфере инертного газа (аргон) за полчаса добавляют 9 г (110 ммоль) 1,1-диметил-2-метиленциклопропана. Полученную смесь перемешивают в течение 10 ч. По окончании реакции летучие компоненты отгоняют при температуре до 100 °C/0,001 мм рт. ст., после чего подвергают фракционированной дистилляции. Кроме остатка исходного метилакрилата получают фракцию (12,4 г = 67%, Т. кип. 43 °C/0,5 мм рт. ст.), содержащую (ГХ) целевой продукт I (81,4%), а также 1,1-диметил-5-карбометокси-спиро[2.3]гексан (структурный изомер) в цис- (II) и транс-форме (III) (6,3% и 12,3% соответственно). Разделение и очистку продуктов прово-

дят с помощью препаративной ГХ (колонка 6 м ХЕ60, Ø20 мм, 850 мл N<sub>2</sub>/мин, 120 °С). Продукт I получают с чистотой 93% (7% III), продукт II – 96,4% (3,6% I), продукт III – 85,5% (14,5% I). Общий выход содимеров составляет 67%.

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м. д., C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 80 МГц, ТМС): продукт I: [4,80 и 4,73 м]; 3,63 с; 2,7 м; 1,8 м; 1,11 с; 1,00 с;

Продукт II: 3,13 м; 2,54 м (J<sub>12</sub> = 7,5 Гц); 1,91 м (J<sub>13</sub> = 9 Гц); 0,86 с; 0,13 с; 3,41 с;

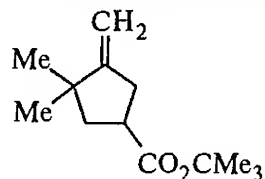
Продукт III: 2,96 м; 2,30 м; 2,26 м; 0,85 с; 0,17 с; 3,35 с.

### Литература

1. Binger P., Brinkmann A., Wedemann P.//Chem. Ber. 1983. Bd. 116. № 8. S. 2920.

2. Noyori R., Odagi T., Takaya H.//J. Am. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 19. P. 5780.

### 1-КАРБО-трет-БУТОКСИ-3,3-ДИМЕТИЛ-4-МЕТИЛЕНЦИКЛОПЕНТАН



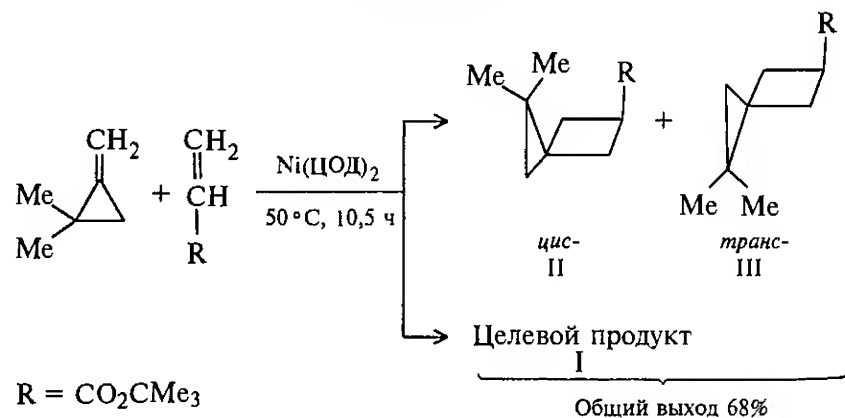
C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>

M = 210,3156

ИК-Спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 1730 (C=O), 1650 (C=C).

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м. д., CDCl<sub>3</sub>, 80 МГц, ТМС): [4,78 и 4,73 м]; 2,6 м; 1,76 м; 1,40 с; 1,10 с; 1,01 с.

### Получение [1]



К раствору 0,14 г (0,5 ммоль) Ni(ЦОД)<sub>2</sub> в 19,5 г (160 ммоль) трет-бутилакрилата при 50 °С в атмосфере инертного газа (аргон) за полчаса добавляют 6,2 г (80 ммоль) 1,1-диметил-2-

метиленициклопропана. Полученную смесь перемешивают в течение 10 ч. По окончании реакции летучие компоненты отгоняют при температуре до 100 °С/0,001 мм рт. ст., после чего подвергают фракционированной дистилляции. Кроме остатка исходного трет-бутилового эфира акриловой кислоты получают фракцию (выход 11,4 г = 68%, Т. кип. 30–40 °С/10<sup>-3</sup> мм рт. ст.), содержащую (ГХ) целевой продукт I (60%), а также его структурный изомер в *цис*- (II) и *транс*-форме (III) (9,2% и 30,8% соответственно). Разделение и очистку продуктов проводят с помощью препаративной ГХ (колонка 6 м FFAP, Ø10 мм, 310 мл N<sub>2</sub>/мин, 110 °С). Продукт I получают с чистотой 89,3% (10,7% III), продукт II – 97,7% (2,3% III), продукт III – 76% (24% I).

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м. д., CDCl<sub>3</sub>, 80 МГц, ТМС): продукт II: 3,08 м; 2,34 м (J<sub>12</sub> = 7,5 Гц); 1,98 м (J<sub>13</sub> = 9 Гц); 1,42 с; 0,90 с; 0,23 с; продукт III: 2,92 м; 2,27 м; 2,11 м; 1,42 с; 0,92 с; 0,22 с.

### Литература

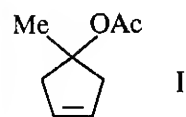
1. Binger P., Brinkmann A., Wedemann P.//Chem. Ber. 1983. Bd. 116. № 8. S. 2920.

### 1-АЦЕТОКСИ-1-МЕТИЛЦИКЛОПЕНТЕН-3 (I)

[1-МЕТИЛЦИКЛОПЕНТ-3-ЕН-1-ИЛ АЦЕТАТ]

### 1-АЦЕТОКСИ-2-МЕТИЛЦИКЛОПЕНТЕН-2 (II)

[2-МЕТИЛЦИКЛОПЕНТ-2-ЕН-1-ИЛ АЦЕТАТ]

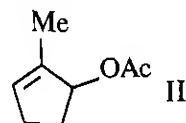


I

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>

M = 140,1816

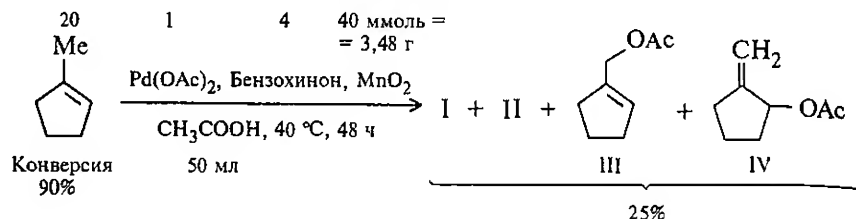
Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (I, δ, м. д., CDCl<sub>3</sub>, 200 МГц): 5,63 шир. с (2H, H<sup>3</sup>, H<sup>4</sup>); 2,80 шир. д [J = 15,2 Гц, 2H, H<sup>2</sup> (1 протон), H<sup>5</sup> (1 протон)]; 2,42 шир. д [J = 15,9 Гц, 2H, H<sup>2</sup> (1 протон), H<sup>5</sup> (1 протон)]; 1,99 с (3H, OAc); 1,57 с (3H, CH<sub>3</sub>) [1].



II

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (II, δ, м. д., CDCl<sub>3</sub>, 200 МГц): 5,70–5,55 м (2H); 2,51–2,15 м (3H); 2,06 с (3H, OAc); 1,85–1,72 м (1H, H<sup>5</sup>); 1,73–1,70 м (3H, CH<sub>3</sub>).

### Получение [1]



Общую методику окисления олефинов см. 1-Ацетоксициклопентен-2,  $C_7H_{10}O_2$ , [C5]. Условия реакции оптимизированы, конверсия субстрата определена как

Аллилацетат  
Аллилацетат + Исходный олефин

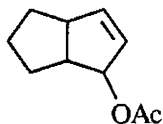
С помощью флеш-хроматографии (элюент-гексан:эфир = 95:5) с общим выходом 25% (0,65 г) получают смесь четырех изомеров I – IV в соотношении 7:64:16:13 (капиллярная ГЖХ). Дальнейшим разделением смеси изомеров (флеш-хроматография HPLC, ступенчатый градиент – 1–20%-й эфир в пентане, стационарная фаза – чистый силикагель или силикагель с адсорбированным  $AgNO_3$ , 10% (масс.) получают чистые целевой продукт I и продукт II.

1-Ацетоксиметилциклопентен-1-[(1-циклопент-1-енил)метилацетат] (III) получают в смеси со II (40%), 1-ацетокси-2-метиленициклопентан (IV) – в смеси с I (40%) и характеризуют с помощью ЯМР  $^1H$ -спектроскопии [2].

### Литература

- Hansson I., Heumann A., Rein T., Akermark B.//J. Org. Chem. 1990. V. 55. № 3. P. 975.
- Kikukawa K., Sakai K., Asada K., Matsuda T.//J. Organomet. Chem. 1974. V. 77 (1). P. 131.

### 2-АЦЕТОКСИ-ЭКЗО-БИЦИКЛО[3.3.0]ОКТАН-3 [экзо-БИЦИКЛО[3.3.0]ОКТ-3-ЕН-2-ИЛ АЦЕТАТ]



$C_{10}H_{14}O_2$

$M = 166,2194$

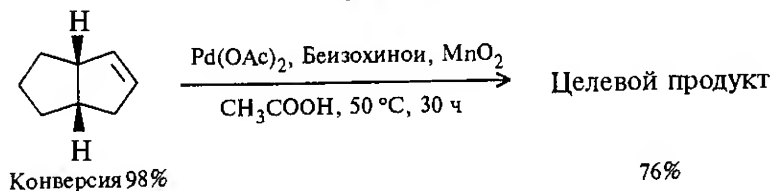
Т. кип. 60–62 °C/3 мм рт. ст.

Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м. д.,  $CDCl_3$ , 200 МГц): 5,90 дд ( $J = 5,6$ ; 2,2; 0,9 Гц, 1H,  $H^4$ ); 5,68 д видимый т ( $J = 5,6$ ; 2,2 Гц, 1H,  $H^3$ ); 5,34 видимый к ( $J = 2,2$

Гц, 1H,  $H^2$ ); 3,33 м (1H,  $H^5$ ); 2,50 м (1H,  $H^1$ ); 2,03 с (3H, OAc); 1,82–1,25 м (6H).

Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $\delta$ , м. д.,  $CDCl_3$ , 100 МГц): 170,68; 141,80; 128,08; 87,58; 49,22; 47,88; 31,96; 30,46; 24,44; 21,04.

### Получение [1]



Общую методику окисления олефинов см. 1-Ацетоксициклопентен-2,  $C_7H_{10}O_2$ , [C5]. Условия реакции оптимизированы, конверсия субстрата определена как

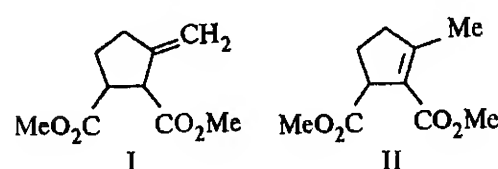
Аллильный субстрат  
Аллилацетат + Исходный олефин

Выход целевого продукта составляет 12,64 г при конверсии исходного бициклооктена 98% (ГЖХ). Выделение и очистку продукта проводят дистилляцией.

### Литература

- Hansson S., Heumann A., Rein T., Akermark B.//J. Org. Chem. 1990. V. 55. № 3. P. 975.

### цис(транс)-1,2-ДИКАРБОМЕТОКСИ-3-МЕТИЛЕНИЦИКЛОПЕНТАН (I) 1,2-ДИКАРБОМЕТОКСИ-3-МЕТИЛЦИКЛОПЕНТАН-2 (II)



$C_{10}H_{14}O_4$

$M = 198,2182$

Т. кип. 75–78 °C/  
0,001 мм рт. ст.

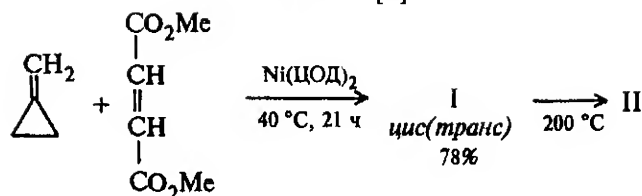
ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 1742 ( $C=O$ ), 1652 ( $C=C$ ).

Спектр ЯМР  $^1H$  (I,  $\delta$ , м. д.,  $CDCl_3$ , 80 МГц, TMS): 5,18 м (1H); 5,05 м (1H); 3,67 м + с (7H); 3,04 м (1H); 2,60 м (1H); 2,3–2,0 шир. м (3H);

Спектр ЯМР  $^1H$  (II,  $\delta$ , м. д.,  $CDCl_3$ , 80 МГц, TMS): [3,77 м, 3,67 с, 3,65 с (7H)]; 2,5 м (2H); 2,11 м (3H); 2,08–1,74 м (4H).

## Получение

### Способ 1 [1]



Смешивают в токе аргона 1,07 г (3,9 ммоль)  $\text{Ni}(\text{ЦОД})_2$  с 78,8 г (0,55 моль) диметилового эфира малеиновой кислоты. К полученному красному раствору при 40 °C за 1 ч прикапывают охлажденный до -78 °C (капельная воронка с охлаждением) 9,6 г (0,18 моль) метиленициклопропана. Смесь перемешивают при 40 °C в течение 20 ч, после чего из реакционной массы отгоняют 84,9 г бесцветной жидкости при 80 °C/10<sup>-3</sup> мм рт. ст., которая содержит (ГХ): 2,3% 5-метиленспиробицикло[2.4]гептана, 1,1% ЦОД, 3,8% диметилового эфира фумаровой кислоты, 56,0% диметилового эфира малеиновой кислоты, 2,1% *транс*-1,2-дикарбометокси-3-метиленициклопентана, 32,4% его *цис*-формы, а также 2,3% неидентифицированных продуктов. Куб (темно-красная твердая масса) составляет 2,9 г.

Полученную смесь продуктов фракционируют (дефлегматор 20 см). Фракцию 1 (51,5 г) собирают при температуре до 75 °C/10<sup>-3</sup> мм рт. ст. Фракция 2 (32,2 г, Т. кип. 75–78 °C/10<sup>-3</sup> мм рт. ст.) содержит (ГХ) 9,6% *транс*-1,2-дикарбометокси-3-метиленициклопентана, 86,5% его *цис*-формы [всего целевого I 27,6 г = 78%] и 3,9% неидентифицированных продуктов. При попытке препаративного разделения (колонка 6 м, Ø20 мм, PPE, 75 мл  $\text{N}_2$ /мин, 200 °C) *цис*- и *транс*-форм идет количественная (99%) изомеризация в продукт II.

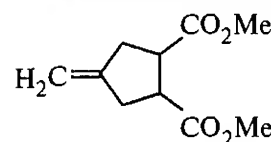
### Способ 2 [1]

Аналогично при использовании 14,4 г (0,27 моль) метиленициклопропана, 42 г (0,29 моль) диметилового эфира малеиновой кислоты и 1,03 г (3,7 ммоль)  $\text{Ni}(\text{ЦОД})_2$  выделяют две фракции. Фракция 1 (5,8 г = 42%) содержит (ГХ) циклодимеры исходного метиленициклопропана: 6% диспиро[2.1.2.1]октана, 92% 5-метиленспиробицикло[2.4]гептана и 2% 1,3-диметиленициклогексана. Фракция 2 (21,1 г = 38%) содержит (ГХ) продукты со-димеризации (93% *цис*-1,2-дикарбометокси-3-метиленициклопентана, 3% и 4% неидентифицированных продуктов). Изомеризация целевого продукта I при 200 °C за 10 ч приводит к образованию продукта II.

## Литература

1. Binger P., Brinkmann A., Wedemann P. // Chem. Ber. 1983. Bd. 116. № 8. S. 2920.

### *цис(транс)*-1,2-ДИКАРБОМЕТОКСИ-4-МЕТИЛЕНИЦИКЛОПЕНТАН

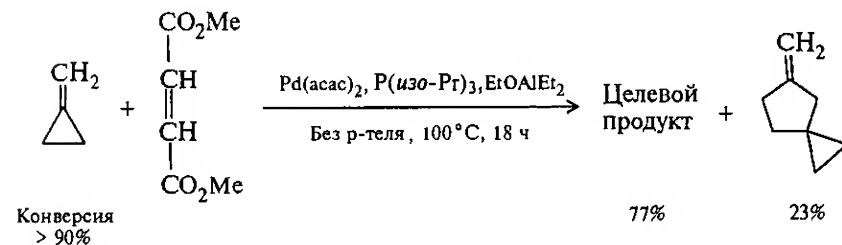


$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$

$M = 198,2182$

Т. кип. 51–55 °C/0,02 мм рт. ст. [1]  
41–45 °C/0,001 мм рт. ст. [2]  
(40% *транс*, 60% *цис*)

## Получение [1]



Раствор 0,3 г (1 ммоль)  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ , 0,16 г (1 ммоль) триизо-пропилфосфина и 0,26 г (2 ммоль) моноэтоксидиэтилалюминия в 17,25 (0,12 моль) диметилового эфира малеиновой кислоты помещают в пальчиковый автоклав. Автоклав охлаждают до -78 °C, куда затем добавляют 6,5 г (0,12 моль) метиленициклопропана. Температуру в автоклаве поднимают до 100 °C и выдерживают в течение 18 ч. При этом наблюдают сжатие объема содержимого автоклава. По окончании реакции автоклав охлаждают вновь до -78 °C, после чего эвакуируют 24,5 г раствора желтого цвета, который подвергают фракционированной дистилляции.

Фракция 1 (1,7 г, Т. кип. до 25 °C/0,02 мм рт. ст.) содержит (ГХ) 73,8% 5-метиленспиро[2.4]гептана, 17,6% исходного диметилового эфира малеиновой кислоты и 8,8% неидентифицированных продуктов. Фракция 2 (18,7 г, Т. кип. 51–55 °C/0,02 мм рт. ст.) содержит целевой продукт в виде смеси *транс*- и *цис*-изомеров (51,1 и 33,7% соответственно) с чистотой 84,8% (ГХ), 5,6% исходного диметилового эфира малеиновой кислоты и 9,6% неидентифицированных продуктов. Разделение полученных соединений проводят с помощью препаративной ТХ (колонка 6 м, Ø20 мм, PPE, 200 °C, 75 мл  $\text{N}_2$ /мин) и характери-



зуют с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопий [2]. Конверсия метиленициклопропана составляет более 90%.

#### Литература

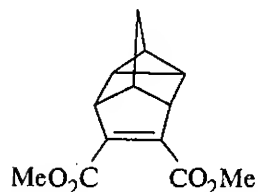
1. Binger P., Schuchardt U.//Angew. Chem. 1977. Bd. 89. № 4. S. 254.
2. Binger P., Schuchardt U.//Chem. Ber. 1981. Bd. 114. № 10. S. 3313.

#### 8,9-ДИКАРБОМЕТОКСИТЕТРАЦИКЛО[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]НОНЕН-8



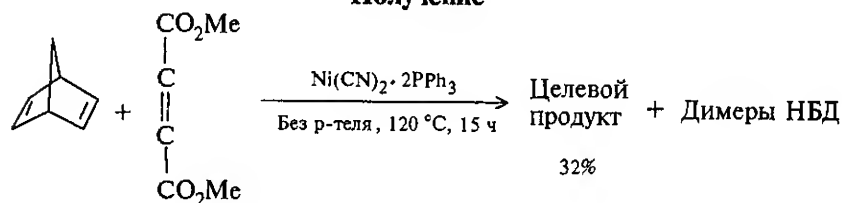
$M = 234,2512$

Т. пл. 64 °C



ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 1730 ( $C=O$ ), 1640 ( $C=C$ ).

#### Получение



В пальчиковый автоклав помещают 4,6 г (50 ммоль) свежеперегнанного ацетилендикарбоксилата, 9 г (98 ммоль) норборнадиена и 1 ммоль катализатора  $Ni(CN)_2 \cdot 2PPh_3$  или  $Ni(CO)_2 \cdot 2PPh_3$ . Кипятят при 120 °C в течение 15 ч. По окончании реакции нерастворимые продукты отделяют на фильтре под вакуумом. Жидкий остаток (маточник) перегоняют в высоком вакууме ( $10^{-4}$  мм рт. ст.).

Основная фракция (Т. кип. 160–170 °C) содержит кроме целевого продукта димеры НБД, которые удаляют последующей двукратной перегонкой. Полученный после перегонки продукт при стоянии в течение дня переходит в стеклообразное состояние. После вторичной перекристаллизации из этанола получают целевой продукт 6,7-дикарбометокситетрацикло-[3.2.1.1<sup>3,8</sup>.0<sup>2,4</sup>]нонен-6\*. Выход (для обоих катализаторов) составляет 32% (3,8 г) в расчете на превращенный ацетилендикарбоксилат.

#### Литература

1. Schrauzer G.N., Glockner P.//Chem. Ber. 1964. Bd. 97. № 9. S. 2451.

\*Согласно номенклатуре IUPAC, 8,9-дикарбометокситетрацикло-[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]нонен-8.

## Глава 4

### ЦИКЛООКТАНЫ [C<sub>8</sub>]

#### 1,3,5,7-ТЕТРАМЕТИЛЕНЦИКЛООКТАН

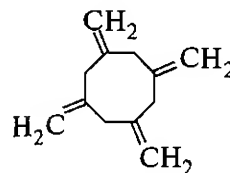


$M = 160,2584$

Т. кип. 60 °C/3,5 мм рт. ст. [2]

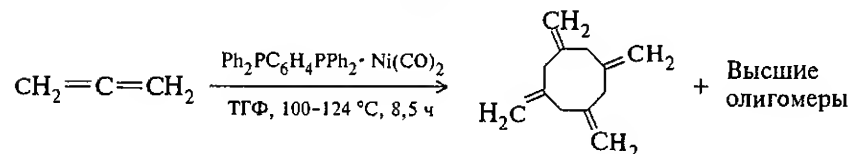
52 °C/2 мм рт. ст. [1]

$n_D^{25} = 1,5102$  [2]



Маслянистый продукт.

#### Получение [1]



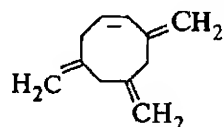
**Получение катализатора  $C_{32}H_{24}NiO_2P_2$ .** К раствору 22,3 г (0,05 моль) 1,4-бис(дифенилфосфино)бензола [3] в 600 мл тетрагидрофурана добавляют 8,5 г (0,05 моль)  $Ni(CO)_4$  в 100 мл тетрагидрофурана при 25 °C. После первоначального быстрого выделения СО реакцию заканчивают через 1 ч, нагревая смесь при 65 °C. Общее количество выделившегося СО составляет 0,10 моль. Продукт выделяют фильтрованием в виде порошкообразного вещества белого цвета. Выход составляет 25,4 г (91%). При нагревании последнего до 200 °C потери массы не превышают 5%. Термостабилен.

Смесь 40 г (1 моль) аллена, 50 мл тетрагидрофурана, 0,5 г катализатора нагревают в бомбочке емкостью 400 мл в течение 8,5 ч при 100–124 °C. Реакционную смесь фильтруют. Фильтрат перегоняют. Получают 13 г продукта (Т. кип. 80–100 °C/1 мм рт. ст.) и 15,9 г высококипящего остатка. Повторной перегонкой низкокипящей фракции получают 3 г 1,3,5,7-тетраметиленициклооктана (маслянистый продукт), а также 10 г пентамера (Т. кип. 90 °C/2 мм рт. ст.).

#### Литература

1. Hoover F.W., Lindsey R.V., Jr.//J. Org. Chem. 1969. V. 34. № 10. P. 3051.
2. Benson R.E., Lindsey R.V., Jr.//J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. № 16. P. 4247.
3. Herring D.L.//J. Org. Chem. 1961. V. 26. № 10. P. 3998.

### 3,5,7-ТРИМЕТИЛЕНЦИКЛООКТЕН-1



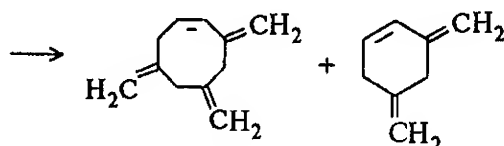
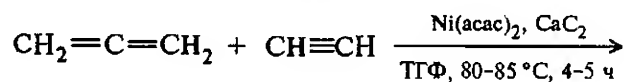
$C_{11}H_{14}$

$M = 146,2316$

Т. кип. 69,5–70 °C/11 мм рт. ст.

$n_D^{25} = 1,5217 \div 1,5221$

#### Получение [1]



25% (I)

45% (II)

В автоклав из нержавеющей стали емкостью 1 л, предварительно промытый азотом, загружают 10 г (38,9 ммоль)  $Ni(acac)_2$ , 15 г (0,23 моль) хорошо измельченного  $CaC_2$  и 200 мл безводного тетрагидрофурана. Автоклав охлаждают до  $-80^\circ\text{C}$ , вакуумируют и подают 100 г (2,5 моль) аллена. Когда температура самопроизвольно достигнет комнатной, в автоклав впрыскивают 1/2 моль ацетилена. Содержимое автоклава перемешивают и нагревают до  $80-85^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Давление обычно устанавливают 10–14 атм, после чего в ходе реакции оно быстро снижается. Температуру в автоклаве поддерживают в интервале  $80-85^\circ\text{C}$ . Ацетилен под давлением периодически до тех пор, пока общее давление ацетилена в резервуаре не упадет до показателя, соответствующего расходу примерно 1,3–1,5 моль  $C_2H_2$ , а нагревание при  $80-85^\circ\text{C}$  продолжают до тех пор, пока давление в автоклаве не упадет до 2,4 атм. Для этого обычно требуется 4–5 ч. Затем автоклав охлаждают. Продукт отделяют от  $CaC_2$  декантацией.

Полученную темную жидкость перегоняют с водяным паром. Органический слой промывают водой 4 раза. Чтобы совершенно исключить присутствие циклооктатетраена-1,3,5,7 (ЦОТ), органический слой обрабатывают 25%-м водным раствором  $AgNO_3$  и затем сушат  $MgSO_4$ \*

\* При ИК-анализе сырого продукта не обнаруживается ЦОТ, если аллен и ацетилен взяты в соотношении 2:1, он образуется, если ацетилен взят в избытке.

При перегонке получают 89 г высококипящего продукта I и 160,7 г (44%) 3,5-диметиленциклогексена-1 (II) ([Другие циклы],  $C_8H_{10}$ , Т. кип.  $73^\circ\text{C}/98 \text{ мм рт. ст.}$ ,  $n_D^{25} = 1,5133 \div 1,5141$ ; аналитически чистый образец (II) имеет Т. кип.  $65,5^\circ\text{C}/77 \text{ мм рт. ст.}$ ,  $n_D^{25} = 1,5130$ ).

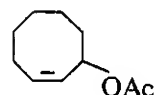
Объединенные высококипящие фракции (после нескольких опытов) подвергают дистилляции на эффективной колонке. После удаления небольшого количества 3,5-диметиленциклогексена-1 получают небольшой промежуточный погон (Т. кип.  $40-68^\circ\text{C}/11 \text{ мм рт. ст.}$ ). При последующей дистилляции получают целевой 3,5,7-триметиленциклооктен-1. В обычном эксперименте на получение продуктов (из расчета трех загрузок) расходуется 278 г (6,95 моль) аллена и примерно 4,4 моль ацетилена.

#### Литература

1. Benson R.E., Lindsey R.V., Jr.//J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. № 16. P. 4250.

### 1-АЦЕТОКСИОКТЕН-2

[ЦИКЛООКТ-2-ЕН-1-ИЛ АЦЕТАТ]



$C_{10}H_{16}O_2$

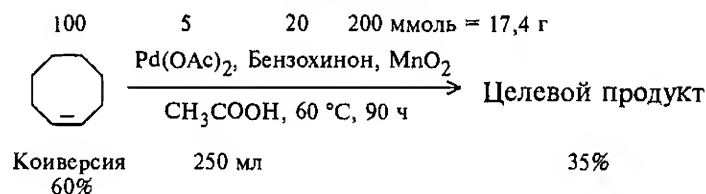
$M = 168,2352$

Т. кип.  $63-64^\circ\text{C}/3 \text{ мм рт. ст.}$

Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м. д.,  $CDCl_3$ , 400 МГц): 5,65 м (2H); 5,45 м (1H); 2,24 м (1H); 2,10 м (1H); 2,03 с (3H); 1,89 м (1H); 1,73–1,32 м (7H).

Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $\delta$ , м. д.,  $CDCl_3$ , 100 МГц): 170,38; 130,64; 129,64; 72,28; 35,05; 28,73; 26,28; 25,77; 23,31; 21,33.

#### Получение [1]



Общую методику окисления олефинов см. 1-Ацетоксипентен-2,  $C_7H_{10}O_2$ , [C5]. Условия реакции, конверсия субстрата Аллилацетат

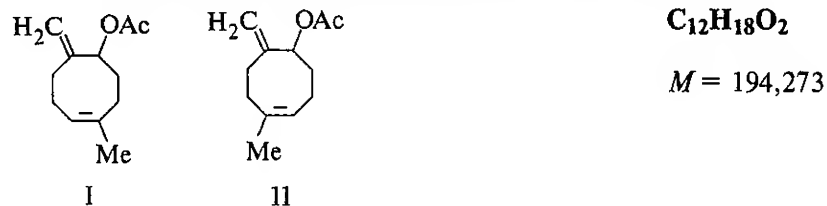
(определена как \_\_\_\_\_) оптимизирована как Аллилацетат + Исходный олефин

зированы. Выход целевого продукта составляет 35% (5,8 г) при конверсии циклооктена 60% (капил. ГЖХ). Часть исходного циклооктена (15%) возвращается из реакции в ходе дистилляции.

#### Литература

1. Hannson S., Heumann A., Rein T., Akermark B. // J. Org. Chem. 1990. V. 55. № 3. P. 975.

#### 1-АЦЕТОКСИ-4(5)-МЕТИЛ-8-МЕТИЛЕНЦИКЛООКТЕН-4 [4(5)-МЕТИЛ-8-МЕТИЛЕНЦИКЛООКТ-4-ЕН-1-ИЛ АЦЕТАТ]



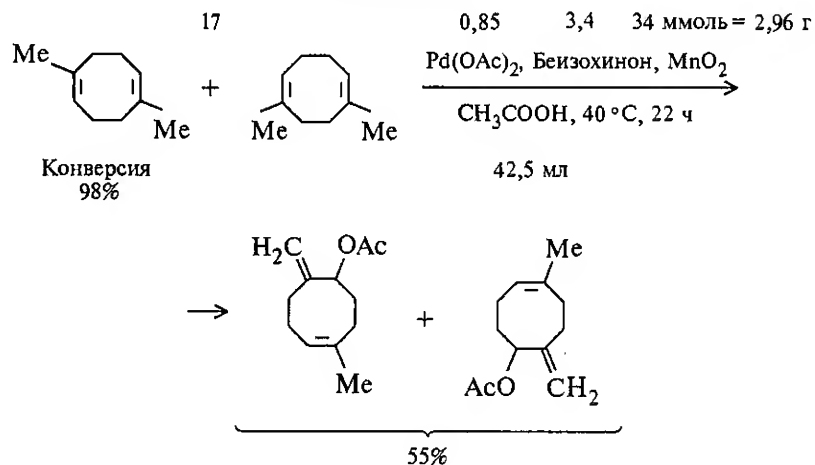
Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (I, δ, м. д., CDCl<sub>3</sub>, 400 МГц, в смеси с II): 5,38 тк (*J* = 8; 1,5 Гц, 1H, H<sup>5</sup>); 5,01 д (*J* = 1,5 Гц, 1H); 4,91 дд (*J* = 10,5; 4,5 Гц, 1H, H<sup>1</sup>); 4,87 шир. с (1H), 2,34–1,57 м (8H), 1,99 с (3H, OAc); 1,69 шир. с (3H, C<sup>4</sup>-CH<sub>3</sub>).

Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (I, δ, м. д., CDCl<sub>3</sub>, 100 МГц, в смеси с II): 170,2; 151,7; 136,5; 124,0; 112,1; 75,5; 37,4; 32,2; 27,0; 26,8; 23,1; 21,2.

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (II, δ, м. д., CDCl<sub>3</sub>, 400 МГц, в смеси с I): 5,34 тк (*J* = 8; 1,5 Гц, 1H, H<sup>4</sup>); 5,00 д (*J* = 1,5 Гц, 1H); 4,94 дд (*J* = 10,5; 4,5 Гц, 1H, H<sup>1</sup>); 4,85 шир. с (1H), 2,34–1,57 м (8H), 2,00 с (3H, OAc); 1,67 шир. с (3H, C<sup>5</sup>-CH<sub>3</sub>).

Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (II, δ, м. д., CDCl<sub>3</sub>, 100 МГц, в смеси с I): 170,1; 151,1; 137,2; 123,2; 112,0; 75,8; 35,2; 35,0; 30,6; 23,5 (два CH<sub>2</sub>-углерода экранированы сигналами I).

#### Получение [1]



Общую методику окисления олефинов см. 1-Ацетоксипентен-2, C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, [C<sub>5</sub>]. Условия реакции, конверсия субстрата Аллилацетат

(определена как \_\_\_\_\_) оптимизированы.

#### Аллилацетат + Исходный олефин

С помощью флеш-хроматографии (элюент – гексан:эфир = 95:5) выделяют целевой продукт в виде смеси 4-метил- (I) и 5-метилизомеров (II) в соотношении 80:20 с общим выходом 55% (1,81 г). Конверсия исходного диметилциклооктадиена-1,5 (смесь 1,5-диметил- и 2,5-диметилизомеров в соотношении 80:20) составляет 98% (ГЖХ).

#### Литература

1. Hannson S., Heumann A., Rein T., Akermark B. // J. Org. Chem. 1990. V. 55. № 3. P. 975.

#### ЦИКЛООКТА-1Z,3Z-ДИЕН



*M* = 108,1828

Т. кип. 48 °C/25 мм рт. ст. [5]

142,7 °C/754 мм рт. ст. [6]

Т. пл. –53 °C [6]

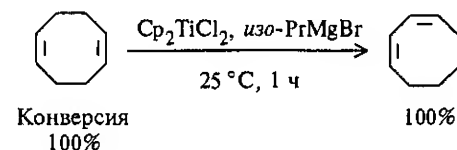
<sup>20</sup><sub>n<sub>D</sub></sub> = 1,4900 [4]

<sup>20</sup><sub>d<sub>4</sub></sub> = 0,8690 [6]

Продукт имеет неприятный запах, напоминающий запах циклопентадиена, который различим даже в очень малых концентрациях и вызывает головную боль при продолжительном контакте [5].

#### Получение

##### Способ 1 [1]

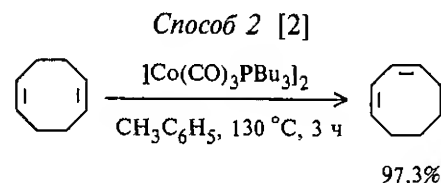


К суспензии 0,05 г (0,2 ммоль) Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> в 5 мл (40 ммоль) циклооктадиена-1,5 при перемешивании добавляют 1 мл (1,2 ммоль) восстановителя (1,2 М раствор iso-PrMgBr в эфире при комнатной температуре). Цвет раствора становится темно-

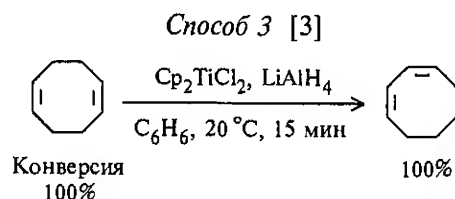
коричневым. Смесь выдерживают при комнатной температуре 1 ч. Затем из реакционной смеси отбирают небольшую порцию и гасят воздухом (деактивируют катализатор на воздухе), после чего перегоняют в вакууме.

Идентичные результаты получают при проведении реакции в растворителе (толуол, пентан, тетрагидрофуран, петролейный эфир).

Идентификацию продуктов изомеризации, а также их количественное определение проводят с помощью ГЖХ на колонке, заполненной PEG 4000. (Все операции проводят, используя приемы Шленка, в инертной атмосфере. 1,5-ЦОД и все растворители используют после осушки гидридом кальция и перегонки под аргоном.)



Смесь 265 г (2,45 моль) циклоокта-1,5,5Z-диена и 4,5 г (6,52 ммоль) катализатора  $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBU}_3]_2$  (аналогично  $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBU}_3]_2[\text{Co}(\text{CO})_4]$ ,  $[\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PBU}_3]$  или  $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PC}_6\text{H}_{11}]_2$ ) в 200 мл толуола кипятят с обратным холодильником 3 ч при 130 °C в токе инертного газа (азот). Получают смесь углеводородов  $\text{C}_8$  (97,3% 1,3-ЦОД и 1,6% возвращенного исходного 1,5-ЦОД), из которой получают 248 г чистого циклоокта-1,3,3Z-диена.



$\text{LiAlH}_4$ , перекристаллизованный из диэтилового эфира и высушенный при 100 °C в высоком вакууме, смешивают с бензольным раствором  $(\text{Cp}_2\text{TiCl}_2)^*$ . Раствор желто-зеленого цвета становится голубым. Через 2 ч его сливают с непрореагировавшего  $\text{LiAlH}_4$ , концентрируют и осаждают *n*-гексаном. Темное

\* Получают восстановлением  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  порошкообразным Al в ТГФ, после чего отделяют от  $\text{AlCl}_3$  повторным промыванием диэтиловым эфиром с последующим нагреванием при 100 °C в вакууме (для разрушения образующегося эфира и удаления диэтилового эфира).

кристаллическое вещество растворяют в бензоле, после чего раствор разливают в ампулы с отбиваемыми кончиками. Бензольные растворы  $[\text{Cp}_2\text{TiH}]$  (или ФНТ) испаряют в вакууме в запаянном аппарате высокого давления (без пробок и шлифов со смазкой!), куда затем перегоняют циклоокта-1,5,5Z-диен в количестве, необходимом для приготовления концентрации  $[\text{Ti}] = 10^{-2}$  моль/л. Приготовленные растворы тотчас разливают в кюветы для контроля с помощью УФ- и ЭПР-спектроскопии, которые затем герметично закрывают. Кюветы выдерживают при 20 °C в течение 15 мин, после чего в кювете физико-химическими методами регистрируют циклоокта-1,3,3Z-диен при конверсии циклоокта-1,5,5Z-диена 100%.

Затем кювету открывают на воздухе и содержимое перегоняют в вакууме (для отделения углеводородных продуктов от разложившегося катализатора). Чистый продукт выделяют с помощью препаративной ГЖХ (Карбовакс М-20, 10% на Хроматон N-AW). (Все операции с субстратами и катализатором выполняют в запаянном аппарате без пробок и шлифов со смазкой в высоком вакууме. Бензол и 1,5-ЦОД перегоняют над ФНТ\* в вакууме, полученные растворы нагревают до 100 °C в течение 3 ч, после чего углеводород перегоняют в ампулы с отбиваемыми кончиками. Исходные реагенты используют в изомеризации только в том случае, если растворы ФНТ остаются зелеными после нагревания. Если цвет раствора переходит в желтый или коричневый, очистку необходимо повторить со свежим ФНТ.)

#### Литература

1. Qian Yanlong, Lu, Jiaqui, Xu Weihua. // J. Mol. Cat. 1986. V. 34. № 1. P. 31.
2. Itakura Y., Ito H. Pat Japan. 74 24473 (1974). С. А. 1975. V. 82, 111676п.
3. Mach K., Tureček R., Hanuš V. e. a. // Chem. Zvesti. 1982. V. 36. № 2. P. 191.
4. Нефедов О.М., Агавелян Э.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. № 11. С. 2608.
5. Cope A.C., Leland L.E., Jr. // J. Am. Chem. Soc. 1950. V. 72. № 3. P. 1128.
6. Ziegler K., Wilms H. // Justus Liebigs Ann. Chem. 1950. Bd. 567. S. 1.
7. Antropiusova H., Dosedlová A., Hanuš V., March K. // Transition Met. Chem. 1981. V. 6. P. 90.

#### ЦИКЛООКТА-1,3,4Z-ДИЕН



$\text{C}_8\text{H}_{12}$

$M = 108,1828$

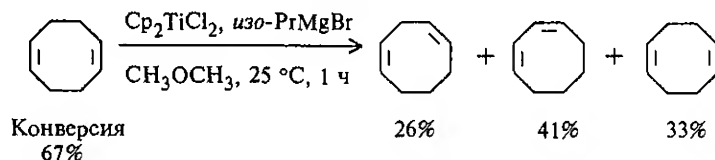
Т. кип. 145,1 °C/758 мм рт. ст.

Т. пл. -53 °C

$d_4^{20} = 0,8754$  [2]

\*  $\mu-(\eta^5-\eta^3\text{-Fulvalene})\text{-di-}\mu\text{-hidrido-bis}(\eta^3\text{-cyclopentadienyltitanium})$  (ФНТ) приготовлен восстановлением  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  с помощью  $\text{LiAlH}_4$  ( $\text{Ti}:\text{Al} = 1:4$ ) в кипящем мезитиле (1,3,5-триметилбензоле) [7].

# Получение [1]



К суспензии 0,05 г (0,2 ммоль)  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  и 4,32 г (40 ммоль) циклоокта-1Z,5Z-диена при 25 °С в атмосфере аргона при перемешивании добавляют 1,2 M раствор *изо*-PrMgBr в эфире (1 мл, 1,2 ммоль). Цвет раствора становится темно-коричневым. Смесь выдерживают при комнатной температуре 1 ч. Затем из реакционной массы отбирают небольшую порцию и гасят воздухом (деактивируют катализатор на воздухе), после чего перегоняют в вакууме.

Целевой циклоокта-1Z,4Z-диен составляет 26%. Идентификацию продуктов изомеризации, а также количественное определение проводят с помощью ГХ (колонка, заполненная PEG 4000). (Все операции проводят, используя приемы Шленка, в инертной среде. 1,5-ЦОД и растворитель используют после осушки над  $\text{CaH}_2$  и перегонки под аргоном.)

## Литература

1. Qian Yanlong, Lu, Jiaqui, Xu Weihua.//J. Mol. Cat. 1986. V. 34. № 1. P. 31.
2. Ziegler K., Wilms H.//Justus Liebigs Ann. Chem. 1950. Bd. 567. S. 1. C. A. 1950. V. 44, 8877c.

## ЦИКЛООКТА-1Z,5Z-ДИЕН



$\text{C}_8\text{H}_{12}$

$M = 108,1828$

Т. кип. 151 °С/760 мм рт. ст.

128 °С/400 мм рт. ст.

87 °С/100 мм рт. ст.

50 °С/20 мм рт. ст.

37 °С/10 мм рт. ст. [9]

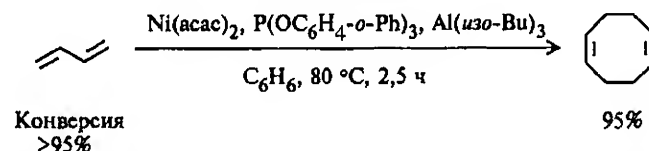
$n_D^{20} = 1,494$

$d_4^{20} = 0,888$  [9]

Бесцветная жидкость с характерным запахом.

# Получение

## Способ 1 [1]

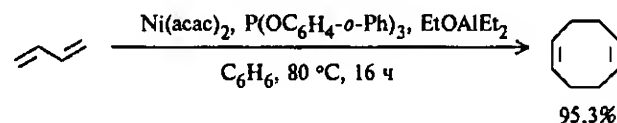


**Приготовление катализатора.** В стеклянном двугорлом термостатируемом сосуде, снабженном магнитной мешалкой, в токе аргона растворяют при перемешивании в 80 мл абсолютного бензола 4,38 г (17,05 ммоль)  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  и 9,19 г (17,05 ммоль) три(*о*-бифенил)фосфита. Затем в образующуюся смесь впускают 10–20 г бутadiена. Смесь охлаждают до 0 °С и осторожно (по каплям!) при заданной температуре и перемешивании добавляют 3,4 г (17,1 ммоль) триизобутилалюминия. (Осторожно! Разогревание. Вспенивание.) Через 0,5 часа гомогенный раствор приобретает красно-коричневую окраску, что свидетельствует о готовности катализатора\*.

Катализатор можно приготовить, и если к раствору 4,38 г (17,05 ммоль)  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  в 200 мл жидкого бутadiена, используемого в качестве растворителя, при 0 °С под обратным холодильником прикапать 3,9 г (34,1 ммоль) триэтилалюминия, затем через 1–2 ч к темно-красному раствору добавить 9,19 г (17,05 ммоль) три(*о*-бифенил)фосфита.

В вакуумированный автоклав переносят в токе аргона 50 мл приготовленного катализатора (соответствует 0,5 г = 8,52 ммоль) и добавляют 100 г бутadiена. Температуру в автоклаве поднимают до 80 °С и выдерживают 2,5 ч, в течение которых через каждые 15 мин впрыскивают дополнительно по 100 г бутadiена. Затем автоклав охлаждают. Реакционную смесь перегоняют с водяным паром. Органический слой отделяют и сушат  $\text{MgSO}_4$ . Продукты выделяют перегонкой в вакууме. Наряду с целевым продуктом образуются ВЦГ (3,8%) и высшие олигомеры (0,8%).

## Способ 2 [2]

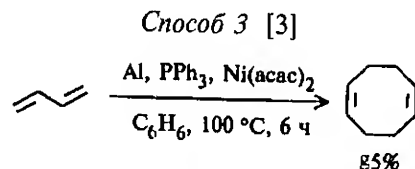


\* Применяя другие растворители, такие как 1,5-ЦОД, дибутиловый эфир, ТГФ, нет необходимости добиваться полного растворения реагентов. Однако в этих случаях характерная окраска катализатора проявляется через 1–2 ч.

В 100 мл сухого бензола растворяют 4,95 г (19,2 ммоль)  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  и 10,4 г (19,2 ммоль) три(*o*-бифенил)фосфита при температуре до 20 °С, затем при перемешивании в токе аргона (по каплям!) добавляют 10,2 г (38 ммоль)  $\text{EtOAlEt}_2$ . Полученный раствор подают в *Si*-капиллярный реактор (100 м, Ø 4 мм), где при нормальном давлении насыщают бутадиеном. Продолжая введение бутадиена, смесь при сильном перемешивании нагревают до 70–80 °С. В этих условиях поглощение бутадиена происходит со скоростью 800–900 г/ч. Охлаждая раствор, температуру смеси выдерживают не выше 80 °С.

В этих условиях за 9 ч поглощается от 7 до 8 кг бутадиена. Через 16 ч реакцию прекращают. Стравливают остаток непрореагировавшего бутадиена. (Конечная скорость реакции составляет 70% от исходной.) Реакционную смесь переносят в перегонную колбу и перегоняют с водяным паром.

Твердый остаток экстрагируют бензолом. Экстракт объединяют с дистиллятом после перегонки с водяным паром и подвергают фракционированной дистилляции. Получают 11895 г = 95,3% целевого циклоокта-1 $Z$ ,5 $Z$ -диена, а также 385 г = 3,1% ВЦГ, 114 г = 0,9% ЦДТ и 86 г (0,7%) высших олигомеров.



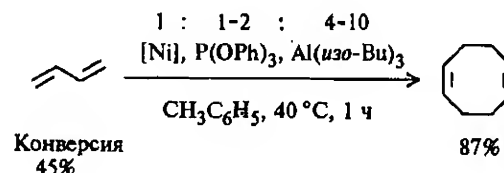
При комнатной температуре размалывают на вибрационной мельнице в атмосфере аргона в течение 15 ч 5 частей  $\text{Al}$ , 5 частей трифенилфосфина и 1,4 части  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  в 180 частях бензола. Раствор катализатора передавливают в автоклав и нагревают при 100 °С в атмосфере аргона. Свежий дивинил поддавливают аргоном (2 атм). За 6 ч поглощается 200 частей бутадиена. Процесс затем прекращают, хотя реакция идет с малой скоростью. Сосуд охлаждают, открывают, стравливают остаточный бутадием и фильтруют реакционную массу коричневого цвета от катализатора. Фильтрат перегоняют на эффективной колонке.

После отгонки бензола получают 170 частей (85%) ЦОД-1 $Z$ ,5 $Z$  (85 °С/100 мм рт. ст.,  $n_D^{20} = 1,4934$ ), 18 частей ВЦГ (60 °С/100 мм рт. ст.,  $n_D^{20} = 1,4650$ ), 2 части ЦДТ-1 $E$ ,5 $E$ ,9 $E$  (Т. пл. 34 °С) и 4 части остатка (коричневое масло).

## Способ 4 [3]

При использовании  $\text{P}(\text{o-толил-O})_3$  по аналогичной методике получают целевой ЦОД-1 $Z$ ,5 $Z$  с выходом 91%.

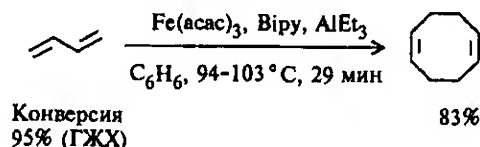
## Способ 5 [4]



В стеклянном плоскодонном двугорлом термостатируемом сосуде вместимостью 100 мл при постоянном перемешивании магнитной мешалкой в токе сухого аргона при комнатной температуре смешивают в указанном порядке 5 ммоль бис(2-этилгексаноато)никеля, 5–7,5 ммоль трифенилфосфита и 5 мл бутадиена-1,3 в 15 мл абсолютного толуола. Смесь охлаждают до 0 °С и в токе аргона (по каплям!) добавляют раствор комплекса  $\text{Al}(\text{iso-Bu})_3$  с диоксаном в толуоле (20%-й раствор). Затем смесь перемешивают еще полчаса.

Приготовленный катализатор в токе аргона переносят в автоклав из нержавеющей стали, добавляют 100 моль бутадиена-1,3 на 1 л катализатора. Температуру в автоклаве поднимают до 40 °С и выдерживают 1 ч. Затем автоклав охлаждают. Катализатор перегоняют с водяным паром. Органический слой отделяют. Водный слой экстрагируют пентаном. Вытяжки объединяют с органическим слоем дистиллята и сушат прокаленным  $\text{MgSO}_4$ . Продукты перегоняют в вакууме. Наряду с ЦОД-1 $Z$ ,5 $Z$  образуются 4-винилциклогексен-1 (8%) и циклододекатриен-1,5,9 (5%).

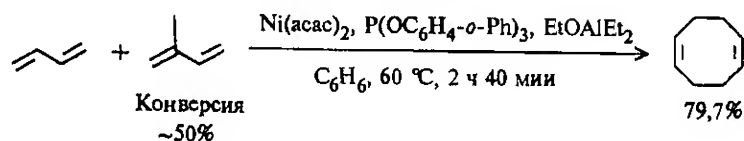
## Способ 6 [5]



В стальной (из нержавеющей стали) вращающийся автоклав емкостью 300 мл при перемешивании в токе аргона добавляют в следующем порядке: 5,4 г (0,1 моль) бутадиена-1,3, растворенного в бензоле (1:6,8), 0,07 г (0,0002 моль) ацетилацетоната железа и 0,06 г (0,0004 моль) 2,2'-бипиридила. Температуру смеси в

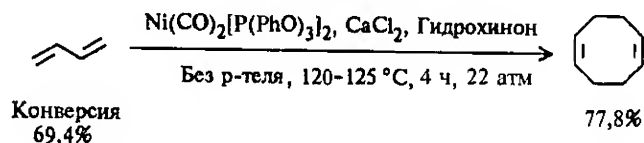
автоклаве поднимают до рабочей (94–100 °С) и затем добавляют 0,0020 моль  $\text{AlEt}_3$ . Давление доводят до 18,7–19,7 атм. Время реакции (29 мин) отмеряют с момента добавления триэтилалюминия до момента добавления изопропилового спирта, означающего завершение реакции. Наряду с целевым ЦОД-1Z,5Z (83%) образуется ВЦГ (17%).

#### Способ 7 [6]



В смеси 85 мл бензола и 10 г (0,185 моль) бутадиена-1,3 растворяют 4,38 г (17,05 ммоль)  $\text{Ni(асас)}_2$  и 9,19 г (17,05 ммоль) три(*о*-бифенил)фосфита, затем в качестве восстановителя добавляют 4,43 г (34,1 ммоль) моноэтоксидиэтилалюминия при температуре 0–20 °С. Раствор перемешивают в атмосфере аргона 24 часа при 60 °С, после чего в течение 2-х часов 40 минут в раствор вводят бутадие-1,3 со скоростью 250 мл/час (всего 680 г) и одновременно (по каплям!) добавляют изопрен со скоростью 60 г/ч (всего 165 г). По окончании реакции смесь перегоняют под давлением  $10^{-4}$  мм рт. ст. и температуре бани <100 °С. Наряду с целевым ЦОД-1Z,5Z получают 1-метил-ЦОД-1Z,5Z (Т. кип. 50,5 °С/14 мм рт. ст.,  $n_D^{20} = 1,4940$ ), а также незначительные количества ВЦГ, диметил-ЦОД-1Z,5Z, 1-метил- и триметил-ЦДДТ-1,5,9.

#### Способ 8 [7]



**Приготовление катализатора  $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{NiO}_8\text{P}_2$ .** К раствору 18,2 г (58,6 ммоль) трифенилфосфита (Т. кип. 151–152 °С/12 мм рт. ст.,  $d_4^{20} = 1,1050$ ,  $n_D^{20} = 1,5918$ ) в 20 мл эфира приливают 5,13 г (30 ммоль) карбонила никеля\* в 20 мл эфира. Смесь нагревают

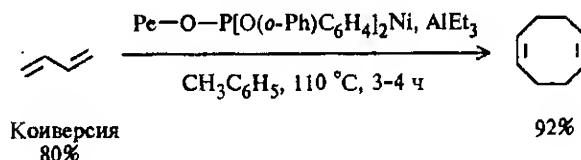
\* Общую методику работы с  $\text{Ni(CO)}_4$  см. 1,6-Диметилциклододека-1*E*,5*E*,9*E*-триен,  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}$ , [C12].

до кипения. При этом выделяется 1480 мл  $\text{CO}$  (расчет 1440 мл). Эфир удаляют. Остаток перекристаллизовывают из 350 мл петролейного эфира (фракция 45–70 °С) в атмосфере азота. Получают бис(трифенилфосфит)дикарбонилникель с выходом 68,2% (Т. пл. 92,1–93,2 °С, 15,8 г).

В автоклав емкостью 250 мл загружают 1,5 г (2,04 ммоль) бис(трифенилфосфит)дикарбонилникеля, 1,5 г  $\text{CaC}_2$ , 0,1 гидрохинона и 122,0 г (2,26 моль) бутадиена-1,3. Смесь нагревают 4 ч (Т. рубашки 120–125 °С) и перемешивают. Максимальное давление в автоклаве 22 атм. Остаток отделяют, вещество перегоняют.

Выход целевого ЦОД-1Z,5Z составляет 65,9 г (77,8%). После удаления ЦОД-1Z,5Z из остатка в вакууме отгоняют 11,5 г (13,6%) смеси изомеров ЦДДТ-1,5,9 (Т. кип. 92,5–101 °С/10 мм рт. ст.), которые можно разделить и получить в индивидуальном виде: *E,E,E*-изомер – кристаллизацией при охлаждении; *Z,E,E* – повторной перегонкой жидкой фракции; *Z,Z,E*-изомер – экстракцией остатка петролевым эфиром с последующим хроматографированием на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### Способ 9 [8]\*



В реакционный сосуд (автоклав) помещают 0,5 г (0,2 ммоль) этиленового олигомера  $(\text{Re})\text{Me}(\text{CH}_2)_n\text{P(OAr)}_2$  и 2 г полиэтилена. После проведения серии вакуумирования и промывания аргоном в автоклав загружают 0,05 г (0,2 ммоль) безводного  $\text{Ni(асас)}_2$ , хранящегося в сухом боксе. Добавление 40 мл абсолютного толуола вызывает образование суспензии  $\text{Ni(асас)}_2$  и полимера, которая при нагревании до 120 °С превращается в раствор светло-зеленого цвета. Последний охлаждают.

К полученной суспензии “предшественника” катализатора (нанесенного полиэтилена) добавляют 2%-й раствор  $\text{AlEt}_3$  в гексане (0,8 г = 1,7 ммоль), затем 8 г (150 ммоль) бутадиена-1,3. Смесь нагревают до 110 °С.

Получают раствор ярко-желтого цвета, который перемешивают в течение 3–4 ч при указанной температуре. После охлаждения из реакционного раствора осаждаются полиэтилен, содержащий фосфитный лиганд, и катализатор, которые отделяют

\* Реакция визуальнo гомогенная.



Таблица 22  
Выход продуктов реакции по циклам\*

№ п/п	Конверсия бутадиена, %	Выход, %			
		ЦОД-1,5	ВЦГ	ЦДТ	Другие
1	80	92	5	2	1
2	60	87	6	6	
3	56	80	16	4	
4	45**	10	83	7	

\*Время реакции с момента добавления свежей порции толуола и бутадиена.

\*\*Необходимо повторное добавление триэтилалюминия.

центрифугированием. Реакционная смесь, согласно ГЖХ, содержит целевой ЦОД-1Z,5Z (92%), а также ВЦГ (5%), ЦДТ-1E,5E,9E (2%) и неидентифицированные соединения (1%). Добавление свежей порции толуола и бутадиена к остатку полиэтилена, содержащему активный катализатор, с последующим нагреванием до 110 °С, восстанавливает однородный раствор активного катализатора без добавления дополнительного количества алюминийорганического реагента (см. табл. 22).

Выбор полиэтилена в качестве матрицы для возвращения катализатора, содержащего переходный металл, основывается на низкой реакционной способности полиэтилена, обладающего высокой плотностью, и способности олигомеров быстро образовывать растворы в горячих органических растворителях. При охлаждении последних происходит селективное нанесение функционально-замещенных этиленовых олигомеров. Использование последнего в качестве лиганда дает возможность приготовить катализатор, который при 110 °С является однородным и может быть возвращен и отделен от продуктов реакции нанесением на полиэтилен при 20 °С.

#### Литература

1. Brenner W., Heimbach P., Hey H. e. a. // Justus Liebigs Ann. Chem. 1969. Bd. 727. S. 161.
2. Wilke G., Müller E. W. Pat. Ger. 1140569 (1962). С. А. 1963. V. 58, 11214g.
3. Müller H. Badisch Aniline and Soda Fabrik. Pat. Ger. 1126864 (1962). С. А. 1962. V. 57, 8461 с. РЖХим. 1968. Т. 14, Н155П.
4. Джемилев У.М., Хуснутдинов Р.И., Куковинцев А.Г. и др. А. с. СССР № 863583 (1981). РЖХим. 1982. Т. 18, Н83П. Б. И. 1981. № 34.
5. Menapace H.R., Maly N.A. Pat. US 3446862 (1969). С. А. 1969. V. 71, 60862h. РЖХим. 1970. Т. 12, Н212П; Pat. Brit. 1201007 (1970). С. А. 1970. V. 73, 87529h. РЖХим. 1971. Т. 7, Н144П.
6. Menapace H.R., Maly N.A., Benner G.S., Hillegass D.V. Pat. US 3446861 (1969). С. А. 1969. V. 71, 60861g. РЖХим. 1970. Т. 12, Н211П.
7. Studiengesellschaft Kohle m.b.H. Appl. Neth. 6613754 (1967). С. А. 1967. V. 67, 73242y.

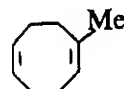
Wilke G., Heimbach P. Pat. Ger. Offen. 1793770 (1975). РЖХим. 1976. Т. 23, Н139П; Pat. US 3586727 (1971). С. А. 1971. V. 75, 48554j. РЖХим. 1972. Т. 5, Н137П.

7. Требоганов А.Д., Мицнер Б.И., Зинкевич Э.П. и др. // Ж. орг. химии. 1965. Т. 1. № 9. С. 1583.

8. Bergbreiter D.E., Rama Chandran J. C. S. // Chem. Commun. 1985. № 20. P. 1396.

9. Chemische Werke Hüls AG. 4370 Marl. Kreis Recklinghausen. September 1969 // Angew. Chem. 1969. Bd. 81. № 17/18. S. 696.

#### 1-МЕТИЛЦИКЛООКТА-1Z,5Z-ДИЕН



$C_9H_{14}$

$M = 122,2096$

Т. кип. 60–60,5 °С/15 мм рт. ст. [1]

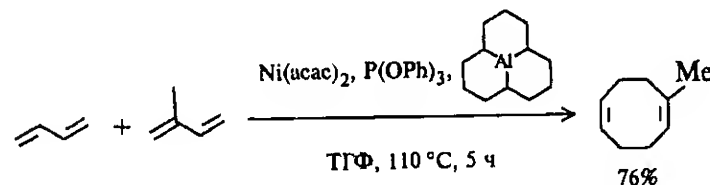
59,5 °С/14 мм рт. ст. [2]

$n_D^{20} = 1,4910$  [1,2]

Бесцветная жидкость.

#### Получение

Способ 1 [1]



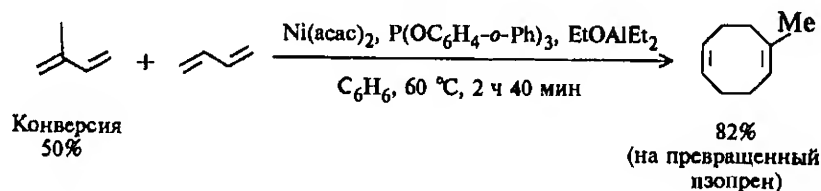
В стеклянный термостатируемый двугорлый сосуд, снабженный магнитной мешалкой, в атмосфере аргона при постоянном перемешивании вносят 0,51 г (2 ммоль)  $Ni(acac)_2$ , 0,62 г (2 ммоль) трифенилфосфита и 0,27 г (5 ммоль) бутадиена в 20 мл абсолютного органического растворителя (эфир, бензол, тетрагидрофуран). Температуру смеси понижают до 0 °С и осторожно вносят 1,15 г (6 ммоль) пергидро-9в-алюмофенолена, после чего смесь перемешивают 1 ч. В автоклав из нержавеющей стали, вакуумированный и заполненный инертным газом, вносят 136 г (2 моль) изопрена и 54 г (1 моль) бутадиена. Затем в токе аргона в автоклав переносят приготовленный раствор катализатора. Температуру в автоклаве поднимают до 110 °С и выдерживают в течение 5 ч. Затем автоклав охлаждают.

Реакционную смесь переносят в колбу, добавляют 1–2 мл спирта (для разложения катализатора) и перегоняют с водяным



паром. Органический слой отделяют. Водный погон экстрагируют изопентаном. Органический дистиллят и вытяжки объединяют и сушат  $\text{MgSO}_4$ . Растворитель отгоняют. Разделение и очистку проводят ректификацией. Получают (общий выход) 72 г димерных продуктов (определено по массе органического дистиллята и вытяжек после отгонки мономеров). Выход целевого продукта составляет 76%, 1,5-диметил-ЦОД-1,5 – 18% и ЦОД-1,5 – 6%.

#### Способ 2 [2]

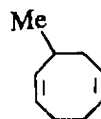


В 85 мл абсолютного бензола и 10 г бутадиена растворяют 4,38 г (17,05 ммоль)  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  и 9,19 г (17,05 ммоль) трис(*о*-бифенил)фосфита. К полученному раствору (осторожно! по каплям!) добавляют в качестве восстановителя 4,43 г (34,1 ммоль) моноэтоксидиэтилалюминия при 0 °С. Полученный раствор в атмосфере аргона перемешивают 24 ч, затем нагревают до 60 °С, после чего в течение 2 ч 40 мин подают бутадием со скоростью 250 г/ч (всего 680 г) и одновременно, по каплям, добавляют изопрен со скоростью 60 г/ч (всего 165 г). По окончании реакции смесь перегоняют немедленно при 100 °С/10<sup>-4</sup> мм рт. ст. Получают смесь продуктов (766 г), в которой, согласно ГХ, присутствуют ВЦГ (2,6%), ЦОД-1,5 (~80%), а также диметил-ЦОД-1,5, ЦДДТ-1,5,9,1-метил, диметил и триметил-ЦДДТ-1,5,9 (менее 1% каждый). Выход целевого продукта составляет 15,6% (82% в расчете на превращенный изопрен).

#### Литература

1. Толстиков Г.А., Джемилев У.М., Иванов Г.Е.//Ж. орг. химии. 1975. Т. 11. № 5. С. 984.
2. Wilke G., Heimbach P. Pat. US 3586727 (1971). РЖХим. 1972. Т. 5, Н137П; Заявка ФРГ 1793770 (1975). С. А. 1971. V. 75, 48554j. РЖХим. 1975. Т. 23, Н139П.
3. Studiengesellschaft Kohle m. b. H. Appl. Neth. 6613754 (1967). С. А. 1967. V. 67, 73242y.
3. Heimbach P., Jolly P.W., Wilke G.//Advances in Organometallic Chemistry. Ed. F.G. Stone, R. West. New York – London: Academic Press, 1970. V. 8. P. 29.

### 3-МЕТИЛЦИКЛООКТА-1,5,5Z-ДИЕН



$\text{C}_9\text{H}_{14}$

$M = 122,2096$

Т. кип. 55 °С/10 мм рт. ст. [1]

166,5 °С/760 мм рт. ст. [3]

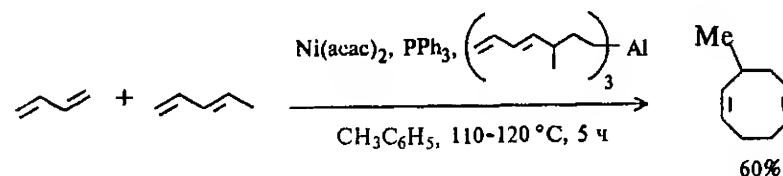
$n_D^{20} = 1,4825$  [1]

1,4859 [2, 3]

Бесцветная жидкость.

#### Получение

##### Способ 1 [1]

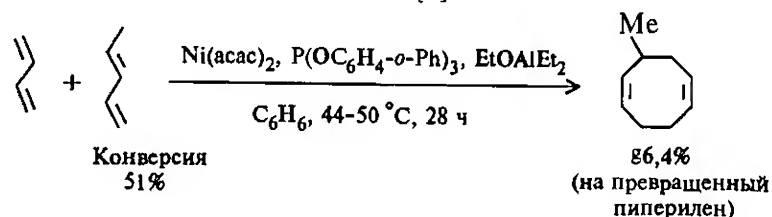


К раствору 0,51 г (2 ммоль)  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , 0,62 г (2 ммоль) трифенилфосфина и 0,27 г (5 ммоль) бутадиена в 20 мл абсолютно-го растворителя (эфир, бензол, тетрагидрофуран, толуол) приливают 2,12 г (6 ммоль) трис(3-метилгептадиен-4,6-ил)алюминия в атмосфере аргона в течение 1 ч при перемешивании и 0 °С.

Полученный раствор катализатора вносят в автоклав емкостью 300 мл, куда предварительно помещают смесь 54 г (1 моль) бутадиена и 136 г (2 моль) *транс*-пиперилена. Смесь перемешивают 5 ч при 110-120 °С. Затем автоклав охлаждают.

Реакционную массу переносят в дистилляционную колбу и добавляют 1-2 мл спирта для разложения катализатора, затем перегоняют с водяным паром. Дистиллят отделяют, водный погон экстрагируют изопентаном. (Выход димеров определяют по весу дистиллята и содержимого вытяжек после отгонки мономеров.) Получают 73 г димеров. Целевой продукт составляет 60%. Одновременно образуются ЦОД-1,5 (20%), 3,7-диметил-ЦОД-1,5 (16,5%) и 3,4-диметил-ЦОД-1,5 (3,5%). Хроматографически индивидуальные углеводороды выделяют ректификацией.

# Способ 2 [2]



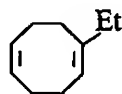
Растворяют 6,51 г (25,575 ммоль)  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  и 13,785 г (25,575 ммоль) трис(*о*-бифенил)фосфита в смеси 127,5 мл абсолютного бензола и 15 г бутадиена. Затем при охлаждении до 0 °С (осторожно! по каплям!) добавляют 6,645 г (51,15 ммоль) моноэтоксидиэтилалюминия при 0–20 °С. Затем к раствору катализатора добавляют 740 г *транс*-пиперилена, после чего в течение 28 ч (сначала при 44 °С, а последние 6 ч при 50 °С) через смесь пропускают бутадием со скоростью 45 г/ч. По окончании реакции смесь охлаждают.

Из реакционной колбы (Т. бани 100 °С, давление  $10^{-4}$  мм рт. ст.) отгоняют смесь продуктов, где 31,8 г (1,9%) составляют ВЦГ и его моно- и дизамещенные производные, 121,0 г (61,7%) – ЦОД-1,5 и его диметилзамещенные производные, 4,4 г (0,3%) – высшие олигомеры. Выход целевого продукта 592 г (36,0%) (Т. кип. 166,5 °С/760 мм рт. ст. [3]).

## Литература

1. Толстиков Г.А., Джемилев У.М., Иванов Г.Е.//Ж. орг. химии. 1975. Т. 11. № 5. С. 984.
2. Джемилев У.М. Дисс. на соиск. ... докт. хим. наук. Уфа, ИХ БНЦ УрО РАН. 1977.
3. Wilke G., Heimbach P. Pat. US 3586727 (1971). РЖХим. 1972. Т. 5. Н137П. Заявка ФРГ 1793770 (1975). С.А. 1971. V. 75, 48554j; РЖХим. 1975. Т. 23, Н139П.
4. Heimbach P., Jolly P.W., Wilke G.//Advances in Organometallic Chemistry. Ed. by F.G.A.Stone and R.West. New York – London: Academic press, 1970. V. 8. P. 29.

## 1-ЭТИЛЦИКЛООКТА-1,5,З-ДИЕН



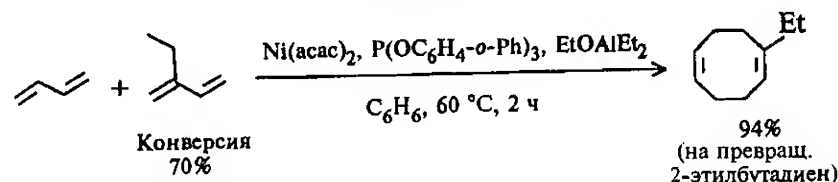
$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$

$M = 136,2364$

Т. кип. 76 °С/16 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,4900$  [1, 2]

# Получение [1]



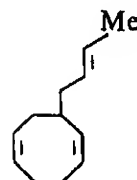
Растворяют 4,38 г (17,05 ммоль)  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  и 9,19 г (17,05 ммоль) трис(*о*-бифенил)фосфита в 85 мл абсолютного деаэрированного бензола и 10 г бутадиена. К полученному раствору, охлажденному до 0 °С, (осторожно! по каплям!) при перемешивании в токе аргона добавляют в качестве восстановителя 4,43 г (34,1 ммоль) моноэтоксидиэтилалюминия при 0–20 °С. Раствор катализатора смешивают с 100 г 2-этилбутадиена и нагревают до 60 °С. Затем пропускают бутадием со скоростью 50 г/ч в течение 2 ч.

По окончании реакции жидкие продукты (564,9 г) отгоняют из реакционной смеси при 100 °С/ $10^{-4}$  мм рт. ст. Выход целевого продукта 106,1 г (94%). Из реакционной смеси выделяют также ВЦГ и его этилзамещенное (12,7 г), ЦОД-1,5 (439 г), диэтилзамещенное ЦОД-1,5 (3,6 г), ЦДТ (0,6 г), а также высшие олигомеры (2,3 г).

## Литература

1. Stuiengesellschaft Kohle m.b.H. Appl. Neth. 6613754 (1967) (Ger. Appl. 09. 1965). С. А. 1967. V. 67, 73242y;
2. Wilke G., Heimbach P. Заявка ФРГ 1793770 (1975). РЖХим. 1975. Т. 23, Н139П. Pat. US 3586727 (1971). С.А. 1971. 75, 48554j; РЖХим. 1972. Т. 5, Н137П.
3. Heimbach P., Jolly P.W., Wilke G.//Advances in Organometallic Chemistry./Ed. by F. G. A. Stone and R. West. New York – London: Academic Press, 1970. V. 8. P. 29.

## 3-(БУТ-2Е-ЕН-1-ИЛ)ЦИКЛООКТА-1,5,З-ДИЕН [3-(*транс*-БУТЕН-2-ИЛ)ЦИКЛООКТА-1,5,З-ДИЕН]



$\text{C}_{12}\text{H}_{18}$

$M = 162,2742$

Т. кип. 47 °С/0,1 мм рт. ст. [1, 3]

110 °С/5 мм рт. ст. [2]

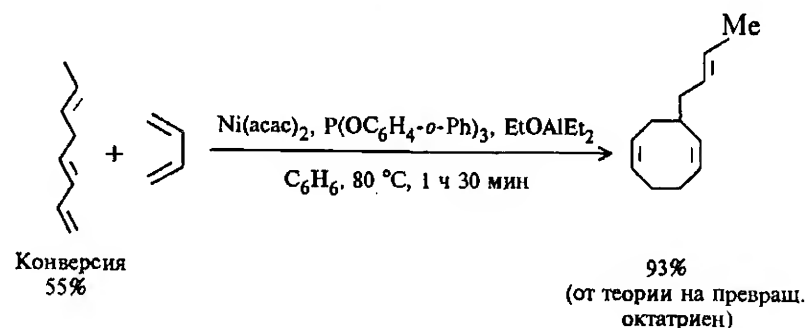
$n_D^{20} = 1,5058$  [1,3]

1,5038 [2]

Бесцветная жидкость.

# Получение

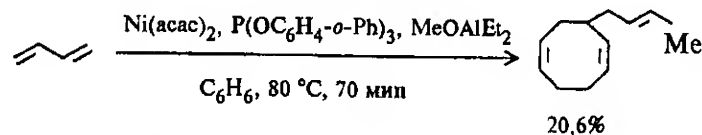
## Способ 1 [1]



Растворяют 4,38 г (17,05 ммоль)  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  и 9,19 г (17,05 ммоль) трис(*о*-бифенил)фосфита в 85 мл абсолютного деаэрированного бензола и 10 г бутадиена. К полученному раствору при 0 °С (по каплям!) при перемешивании в токе аргона добавляют в качестве восстановителя 4,43 г (34,1 ммоль) моноэтоксидиэтилалюминия. Раствор выдерживают при 60 °С в течение 2 ч и нагревают до 80 °С, после чего 1,5 ч через смесь пропускают бутадием (400 г) с одновременным добавлением по каплям октатриена-1,3,6 (232 г). Затем реакцию прекращают.

Жидкие продукты отгоняют немедленно при Т. бани 100 °С ( $10^{-4}$  мм рт. ст.). Получают смесь продуктов (527 г). Выделяют целевой продукт (178,8 г = 33,9%, 93% от теории в расчете на превращенный октатриен-1,3,6. Из реакционной смеси выделяют также 20,0 г (3,7%) ВЦГ, 326,9 г (62,1%) ЦОД-1,5 и 1,5 г (0,3%) высших олигомеров.

## Способ 2 [1]

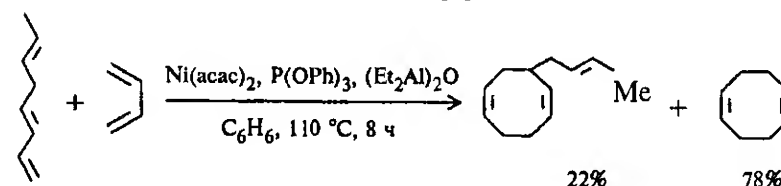


Растворяют 4,4 г  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  и 10 г трис(*о*-бифенил)фосфита в 80 мл абсолютного деаэрированного бензола и 10 г бутадиена. К полученному раствору (осторожно! по каплям!) при перемешивании в токе аргона при 0–20 °С добавляют в качестве восстановителя 4,4 г моноэтоксидиэтилалюминия. Затем добавляют 100 г морфолина, раствор нагревают до 80 °С, после чего через

смесь в течение 70 мин при перемешивании пропускают бутадием (870 г). Затем реакцию прекращают.

Жидкие продукты отгоняют немедленно при 80 °С/ $10^{-3}$ – $10^{-4}$  мм рт. ст. Получают 866,5 г дистиллята, содержащего 9,7% *н*-октатриена, 1,0% 4-ВЦГ, 37,3% ЦОД-1,5, 20,6% додекатриенов, 2,7% высших олигомеров, 2,4 + 5,5% (масс.) неидентифицированных продуктов. Выход целевого продукта 20,6%.

## Способ 3 [2]

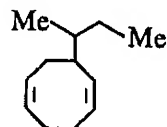


К раствору 0,5 г (1,9 ммоль)  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , 0,6 г (1,9 ммоль)  $\text{P}(\text{OPh})_3$  в 20 мл абсолютного деаэрированного бензола, охлажденного до 0 °С, в атмосфере аргона при перемешивании добавляют 1,2 г  $(\text{Et}_2\text{Al})_2\text{O}$ . Полученный раствор катализатора переносят в стальной автоклав емкостью 300 мл, куда предварительно помещают 54 г (1 моль) бутадиена и эквимольное количество октатриена-1,3,6. Смесь нагревают при 110 °С в течение 8 ч. Затем автоклав охлаждают. Содержимое автоклава разбавляют равным объемом гексана, добавляют 5–10 мл спирта (для разложения катализатора) и затем пропускают через колонку, заполненную  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Перегонкой в вакууме из смеси олигомеров выделяют целевой продукт в количестве 13,1 г (22 части); 78 частей составляет ЦОД-1,5.

## Литература

1. Studiengesellschaft Kohle m.b.H. Appl. Neth. 6 613754 (1967). С. А. 1967. V. 67, 73242y; Appl. Neth. 6 613675 (1967) [Appl. Ger. 1965]. С. А. 1967. V. 67, 73121h.
2. Wilke G., Heimbach P. Заявка ФРГ 1 793770 (1975). С. А. 1971. V. 75, 48554j. РЖХим. 1975. Т. 23, Н139П [Appl. Ger. 09. 1965].
3. Джемилев У.М. Дисс. на соиск. ... докт. хим. наук. Уфа, ИХ БНЦ УрО РАН. 1977. Толстиков Г.А., Джемилев У.М., Иванов Г.Е.//Ж. орг. химии. 1975. Т. 11. № 5. С. 984.
4. Heimbach P., Jolly P.W., Wilke G.//Advances in Organometallic Chemistry./Ed. by F. G. A. Stone and R. West. New York-London: Academic Press, 1970. V. 8. P. 29.

### 3-втор-БУТИЛЦИКЛООКТА-1Z,5Z-ДИЕН



$C_{12}H_{20}$

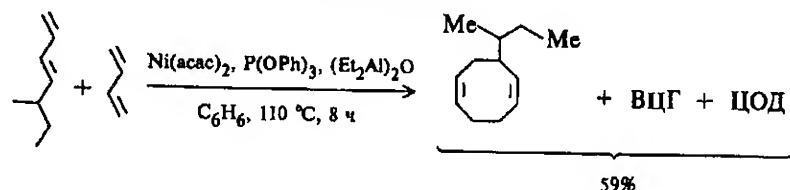
$M = 164,29$

Т. кип.  $98\text{ }^{\circ}\text{C}/5\text{ мм рт. ст.}$

$n_D^{20} = 1,4972$

Бесцветная жидкость.

#### Получение [1]



К раствору 0,5 г (1,9 ммоль)  $Ni(acac)_2$ , 0,6 г (1,9 ммоль)  $P(OPh)_3$  в 20 мл абсолютного бензола, охлажденного до  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , в атмосфере инертного газа при перемешивании добавляют 1,2 г  $(Et_2Al)_2O$ . Полученный раствор катализатора переносят в автоклав емкостью 300 мл, куда предварительно в токе аргона помещают 54 г (1 моль) бутадиена и эквимольное количество 5-метилгептадиена-1,3. Смесь нагревают при  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 8 ч. Затем автоклав охлаждают.

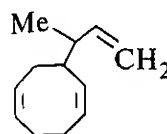
Содержимое автоклава разбавляют равным объемом гексана, добавляют 5–10 мл спирта (для разложения катализатора) и затем пропускают через колонку, заполненную  $Al_2O_3$ . Перегонкой в вакууме из смеси олигомеров (общий выход 59%) выделяют 3,8 г (6 частей) целевого продукта; 11 и 83 части составляют 4-винилциклогексен-1 и циклооктадиен-1,5 соответственно.

#### Литература

1. Джемилев У.М. Дисс. на соиск. ... докт. хим. наук. Уфа, ИХ БНЦ УрО РАН. 1977.

Толстиков Г.А., Джемилев У.М., Иванов Г.Е.//Ж. орг. химии. 1975. Т. 11. № 5. С. 984.

### 3-(БУТЕН-1-ИЛ-3)-ЦИКЛООКТА-1Z,5Z-ДИЕН [3-(1-МЕТИЛПРОПЕН-2-ИЛ-1)ЦИКЛООКТА-1Z,5Z-ДИЕН]



$C_{12}H_{18}$

$M = 162,2742$

Т. кип.  $48\text{--}50\text{ }^{\circ}\text{C}/0,2\text{ мм рт. ст.}$  [1, 4]

$90\text{--}95\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ мм рт. ст.}$  [2]

$93\text{ }^{\circ}\text{C}/5\text{ мм рт. ст.}$  [3]

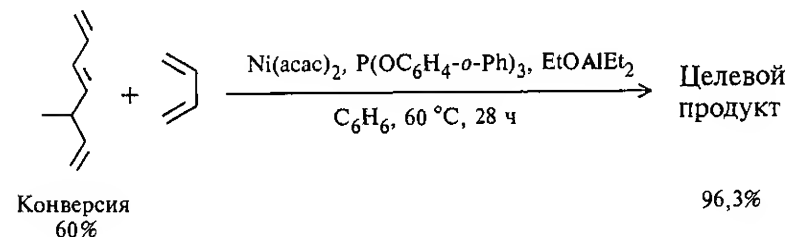
$n_D^{20} = 1,5001$  [1, 4]

1,4970 [3]

Бесцветная жидкость.

#### Получение

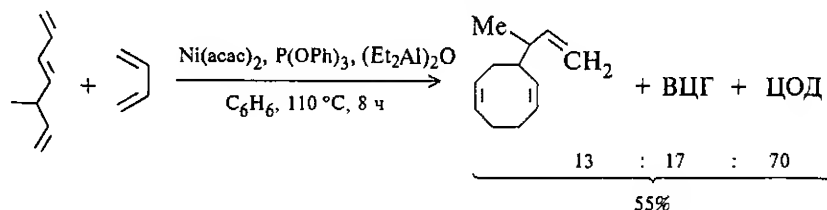
##### Способ 1 [1]



Растворяют 4,38 г (17,05 ммоль)  $Ni(acac)_2$  и 9,19 г (17,05 ммоль) трис(*o*-бифенил)фосфита в 80 мл абсолютного деаэрированного бензола и 10 г бутадиена. К полученному раствору катализатора (осторожно! по каплям!) при перемешивании в токе аргона при  $0\text{--}20\text{ }^{\circ}\text{C}$  добавляют в качестве восстановителя 4,43 г (34,1 ммоль) моноэтоксидиэтилалюминия. Через приготовленный таким образом раствор катализатора, предварительно нагретый до  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , пропускают бутадием со скоростью 10 г/ч (всего 290 г) в течение 28 ч. Одновременно в реакционную смесь по каплям добавляют 122 г 5-метилгептадиена-1,3,6. По окончании реакции жидкие продукты отгоняют при Т. бани  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $10^{-4}$  мм рт. ст.). Получают 353 г продуктов реакции. Выход целевого продукта\* 105,2 г (29,8%); от теории в расчете на превращенный 5-метилгептадиен-1,3,6 он составляет 96,3%.

\* Охарактеризован в виде бутилциклооктана (Т. кип.  $111,5\text{ }^{\circ}\text{C}/21\text{ мм рт. ст.}$ ,  $n_D^{20} = 1,4648$ , так как при кипячении целевой продукт претерпевает перегруппировку Коупа.

# Способ 2 [3]



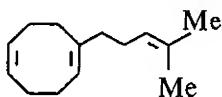
К раствору 0,5 г (1,9 ммоль)  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , 0,6 г (1,9 ммоль) трифенилфосфита в 20 мл абсолютного бензола, охлажденного до 0 °С, в атмосфере инертного газа при перемешивании добавляют 1,2 г  $(\text{Et}_2\text{Al})_2\text{O}$ . Полученный раствор катализатора переносят в автоклав емкостью 300 мл, куда предварительно в токе аргона помещают 54 г (1 моль) бутадиена и эквимольное количество 5-метилгептагтриена-1,3,6. Смесь нагревают при 110 °С в течение 8 ч. Затем автоклав охлаждают.

Содержимое автоклава разбавляют равным объемом гексана, добавляют 5–10 мл спирта (для разложения катализатора) и затем пропускают через колонку, заполненную  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Перегонкой в вакууме из смеси олигомеров (общий выход 55%) выделяют 7,7 г (13 частей) целевого продукта; 17 и 70 частей составляют ВЦГ и ЦОД соответственно.

## Литература

1. Studiengesellschaft Kohle m. b. H. Appl. Neth. 6 613754 (1967). С. А. 1967. V. 67, 73242у.
2. Wilke G., Heimbach P. Заявка ФРГ 1 793770 (1975). РЖХим. 1975. Т. 23, H139П (Appl. Ger. 09. 1965).
3. Morikawa H. Pat. US 3 658926 (1972). С. А. 1972. V. 77, 36001e. РЖХим. 1973. Т. 5, H140П.
4. Джемилев У.М. Дисс. на соиск. ... докт. хим. наук. Уфа, ИХ БНЦ УрО РАН. 1977.
5. Толстиков Г.А., Джемилев У.М., Иванов Г.Е. // Ж. орг. химии. 1975. Т. 11. № 5. С. 984.
6. Heimbach P., Jolly P.W., Wilke G. // Advances in Organometallic Chemistry, Ed. by F. G. A. Stone and R. West. New York - London: Academic Press, 1970. V. 8, p. 29.

## 1-(4-МЕТИЛПЕНТЕН-3-ИЛ-1)ЦИКЛООКТА-1,5,7-ДИЕН



$\text{C}_{14}\text{H}_{22}$

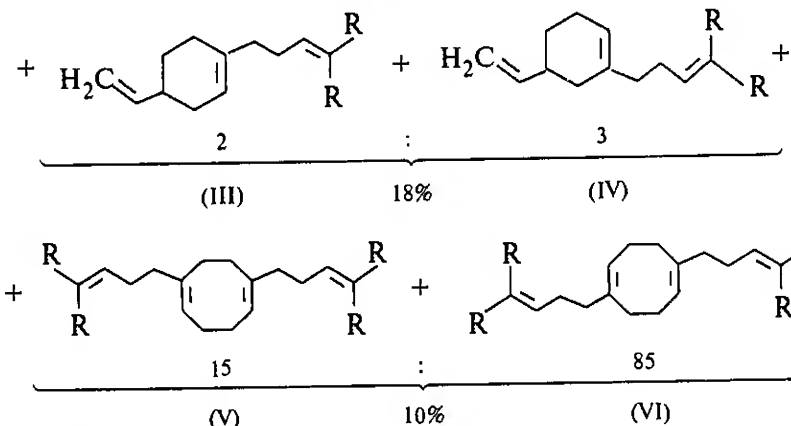
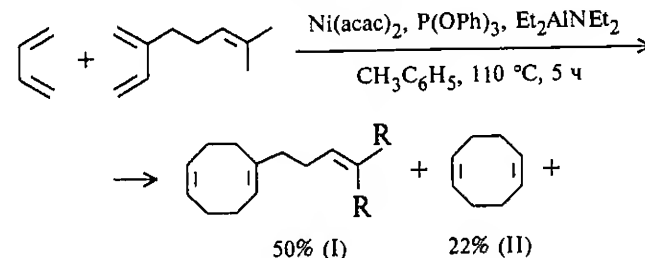
$M = 190,3278$

Т. кип. 90 °С/1 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,4990$

Бесцветная жидкость.

## Получение [1]



$\text{R} = \text{CH}_3$

В стеклянный двугорлый плоскодонный термостатируемый сосуд емкостью 100–200 мл загружают 0,77 г (3 ммоль)  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , 0,93 г (3 ммоль) трифенилфосфита, 5 мл бутадиена в 20 мл абсолютного толуола. Раствор охлаждают до –5 °С и в атмосфере аргона при перемешивании (по каплям!) добавляют 1,89 г (12 ммоль) диэтиламиноалюминийдиэтила. Перемешивание при –5 °С продолжают 1 ч.

Полученный раствор катализатора в токе аргона переносят в автоклав емкостью 100 мл, в который предварительно помещают 13,6 г (0,1 моль) мирцена (2-метил-6-метилепоктадиена-2,7) и 10,8 г (0,2 моль) бутадиена. Температуру в автоклаве поднимают до 110 °С и выдерживают в течение 5 ч. Затем автоклав охлаждают и добавляют 1–2 мл спирта для разложения катализатора. Катализат перегоняют в вакууме.

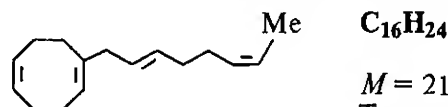
Из смеси продуктов (24,3 г) выделяют целевой продукт I (50%), ЦОД (II, 22%), смесь  $\text{C}_6$ -циклодимеров [1-(4-метилпентен-3-ил-1)-4-винилциклогексен-1 (III, Т. кип. 75 °С/1 мм

рт. ст.,  $n_D^{20} = 1,4852$ ); 2-(4-метилпентен-3-ил-1)-4-винилцикло-  
гексен-1 (IV, Т. кип. 81 °C/1 мм рт. ст.,  $n_D^{20} = 1,4880$ ) (18%), а  
также смесь C<sub>8</sub>-циклодимеров [1,5-ди-(4-метилпентен-3-ил-1)-  
циклооктадиен-1,5 и 2,5-ди-(4-метилпентен-3-ил-1)циклоокта-  
диен-1,5 (V и VI, Т. кип. 135 °C/1 мм рт. ст.,  $n_D^{20} = 1,000$ -  
1,5068)] (10%). Разделение и очистку углеводородов проводят  
ректификацией, а также с помощью препаративной ГЖХ.

#### Литература

1. Толстиков Г.А., Джемилев У.М., Иванов Г.Е., Зеленова Л.М. // Ж. общ. хи-  
мии. 1976. Т. 48. № 1. С. 189.

#### 2-(ОКТА-2E,6Z-ДИЕН-1-ИЛ)ЦИКЛООКТА-1Z,5Z-ДИЕН



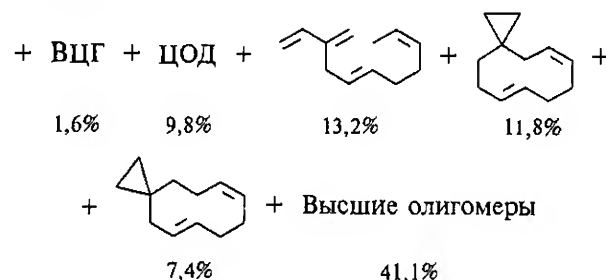
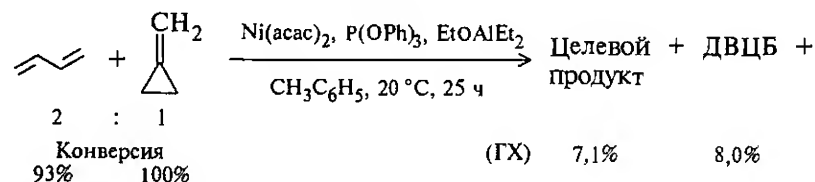
**C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>**

$M = 216,3656$

Т. кип. 103–104 °C/2 мм рт. ст. [1, 2]

$n_D^{20} = 1,5055$  (96,6% чистоты)

#### Получение [1]



В специальную стеклянную градуированную термостатируе-  
мую ампулу, заполненную инертным газом (аргон, азот), поме-  
щают 2,3 г (8,5 ммоль) Ni(acac)<sub>2</sub>, 10 г бутадиена, 2,4 г трифе-

нилфосфита в 55 г абсолютного толуола. Ампулу охлаждают до  
–30 °C и осторожно при перемешивании добавляют (по каплям!)  
2,4 г (18,05 ммоль) моноэтоксидиэтилалиямина в течение полу-  
часа. Затем в ампулу (–30 °C) впускают смесь 68 г бутадиена и  
34,2 г метиленициклопропана. Температуру контролируют с по-  
мощью внутреннего термометра, закрепленного в штучере  
крышки, закрывающей ампулу. Ампулу постепенно нагревают и  
затем термостатируют на водяной бане при 20 °C в течение всей  
реакции (25 ч), наблюдая за изменением объема в ампуле. Затем  
реакцию прекращают.

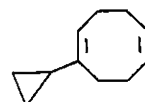
Ампулу охлаждают до –30 °C, открывают и реакционную  
смесь переносят в дистилляционную колбу, охлажденную до  
–40 °C. В последнюю предварительно помещают 0,2 г серы для  
деактивации катализатора. Затем отгоняют все летучие компо-  
ненты при 10<sup>–4</sup> мм рт. ст. (163,8 г). Фракция I составляет 72,4 г  
(20 °C/10<sup>–4</sup> мм рт. ст.). Фракция II 45,5 г (50 °C/10<sup>–4</sup> мм рт. ст.)  
и фракция III 25,5 г (130 °C/10<sup>–4</sup> мм рт. ст.). Остаток и потери  
составляют 20,4 г и 1 г соответственно.

Получают смесь продуктов, которую анализируют с помощью  
газовой хроматографии. После отгонки легких продуктов – ди-  
винилциклобутана (ДВЦБ) (8%), ВЦГ (1,6%), ЦОД (9,8%), 2-  
винилдекатриена-1,4,8 (13,2%, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>, Т. кип. 88 °C/9 мм рт.  
ст.,  $n_D^{20} = 1,4967$ ), –а также смеси 9-спироциклопропилцикло-  
декадиена-1,5 и его 8-спиро-изомера (11,8 и 7,4%, Т. кип.\* 81–  
82 °C/6 мм рт. ст.,  $n_D^{20} = 1,5030$ ) из тяжелой фракции выделяют  
7,1% целевого продукта (GX); 41,1% составляют высшие олиго-  
меры.

#### Литература

1. Meyer R.-V. Dissertation. Bochum. Ruhr-Universität. 1973.
2. Buchholz H. Dissertation. Bochum. Ruhr-Universität. 1971.

#### 1-ЦИКЛОПРОПИЛЦИКЛООКТА-1Z,5Z-ДИЕН



**C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>**

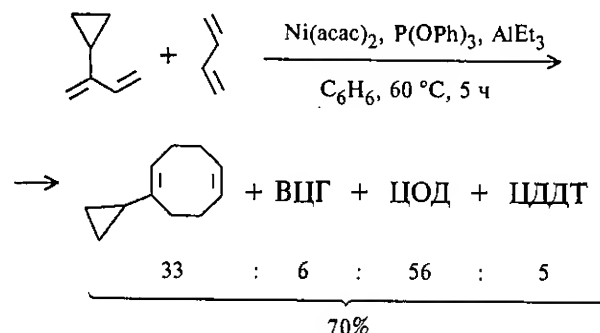
$M = 148,2474$

Т. кип. 57 °C/1 мм рт. ст. [1]

$n_D^{20} = 1,5143$

\* Константы приведены для смеси 25% 9-спиро- и 75% 8-спиро-изомеров.

# Получение [1]



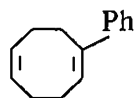
К охлажденному до  $0^\circ\text{C}$  раствору 0,46 г (1,8 ммоль)  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , 0,55 г (1,8 ммоль) трифенилфосфита, 17,3 г (0,32 моль) бутадиена в 15 мл абсолютного бензола при перемешивании в токе аргона прикапывают (осторожно!) 0,61 г (5,32 ммоль) триэтилалюминия. Смесь перемешивают в течение 30 мин при температуре от  $0^\circ\text{C}$  до  $-5^\circ\text{C}$ , переносят в автоклав емкостью 100 мл и затем добавляют 5 г (0,053 моль) 2-циклопропилбутадиена-1,3. Температуру в автоклаве поднимают до  $60^\circ\text{C}$  и выдерживают в течение 5 ч.

После окончания реакции катализатор перегоняют с водяным паром. Органический слой дистиллята отделяют, сушат безводным  $\text{CaCl}_2$ . Растворитель отгоняют. Остаток перегоняют в вакууме. Получают смесь 1-циклопропилциклоокта-1,5,5Z-диена (I), 4-винилциклогексена-1, циклоокта-1,5,5Z-диена и циклодекатриена-1,5,9 в соотношении 33:6:56:5 (ГЖХ). Целевой продукт I из смеси выделяют ректификацией.

## Литература

1. Джемилев У.М., Хуснутдинов Р.И., Докичев В.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 11. С. 2634.

### 1-ФЕНИЛЦИКЛООКТА-1,5,5Z-ДИЕН



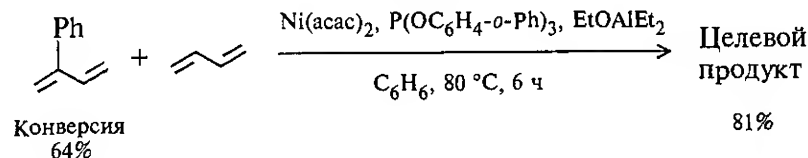
$\text{C}_{14}\text{H}_{16}$

$M = 184,2804$

Т. кип.  $155^\circ\text{C}/14 \text{ мм рт. ст.}$  [1]

$n_D^{20} = 1,5764$

# Получение [1]



В 85 мл сухого деаэрированного бензола и 10 г бутадиена растворяют 4,38 г (17,05 ммоль)  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  и 9,19 г (17,05 ммоль) трис(*o*-бифенил)фосфита. К полученному раствору катализатора, охлажденному до  $0^\circ\text{C}$ , осторожно (по каплям!) при перемешивании в токе аргона добавляют в качестве восстановителя 4,43 г (34,1 ммоль) моноэтоксидиэтилалюминия при  $0-20^\circ\text{C}$ . Полученный раствор катализатора выдерживают 2 ч при  $60^\circ\text{C}$ , затем смешивают с 58 г 2-фенилбутадиена и нагревают до  $80^\circ\text{C}$ . Затем через смесь пропускают бутадиен со скоростью 50 г/ч в течение 6 ч.

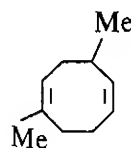
По окончании реакции жидкие продукты отгоняют (Т. бани  $100^\circ\text{C}/10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$ ). Получают 342,4 г смеси продуктов, из которых 42,2 г (12,3%) составляет 1-фенилциклоокта-1,5,5Z-диен (I) (81% от теории в расчете на превращенный 2-фенилбутадиен). Наряду с продуктом I в смеси присутствуют 9,5 г (2,8%) ВЦГ, 280,3 г (81,9%) ЦОД, 7,2 г (2,1%) монозамещенного ВЦГ, а также 3,2 г (0,9%) высших олигомеров.

## Литература

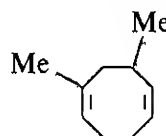
1. Studiengesellschaft Kohle m. b. H. Appl. Neth. 6 613754 (1967). С. А. 1967. V. 67, 73242y.  
 Wilke G., Heimbach P. [Studiengesellschaft Kohle m. b. H.].  
 Заявка ФРГ 1793770 (1975) (Appl. Ger. 09. 1965). С. А. 1971. V. 75, 48554j.  
 РЖХим. 1975. Т. 23, Н139П. Pat. US 3586727 (1971). С. А. 1971. V. 75, 48554j.  
 РЖХим. 1972. Т. 5, Н137П.

### 1,4-ДИМЕТИЛЦИКЛООКТА-1,5,5Z-ДИЕН (I)

### 2,4-ДИМЕТИЛЦИКЛООКТА-1,5,5Z-ДИЕН (II)



I

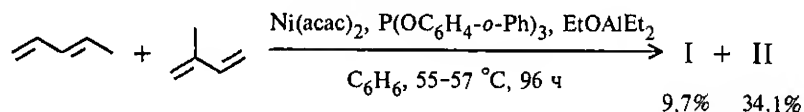


II

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$

$M = 136,2364$

# Получение [1]



В 85 мл сухого бензола и 17 г бутадиена растворяют 4,38 г (17,05 ммоль)  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  и 9,19 г (17,05 ммоль) трис(*о*-бифенил)фосфита. К полученному раствору осторожно (по каплям!) при перемешивании в токе аргона добавляют в качестве восстановителя 4,43 г (34,1 ммоль) моноэтоксидиэтилалюминия при 0–20 °С. Раствор катализатора в токе аргона переносят в автоклав, в который предварительно помещают 340 г пиперилена и 432 г изопрена.

Смесь нагревают при 55–57 °С в течение 96 ч. Реакцию останавливают. Реакционную смесь переносят в перегонную колбу и продукты немедленно отгоняют из реакционной смеси при 100 °С/10<sup>–4</sup> мм рт. ст. Получают 713 г смеси олигомеров, из которых 1,4-диметилциклоокта-1 $Z$ ,5 $Z$ -диен (I) составляет 68,2 г (9,7%) и 2,4-диметилциклоокта-1 $Z$ ,5 $Z$ -диен (II) – 236,0 г (34,1%). Наряду с указанными продуктами в смеси присутствуют 1-метил- и 3-метил-ЦОД-1,5 (3,5 и 2,1% соответственно), другие диметильные производные циклооктадиена (24,8%), *n*-дипрен (2,2%), циклические и линейные тримеры (12,5%), высшие олигомеры (0,5%), а также 10,5% неидентифицированных соединений. Выделение и идентификацию I и II проводят с помощью газовой хроматографии по времени удерживания [в случае Эмульфора индекс Ковача 1167 и 1169; в случае Скволана: 1058 и 1059 соответственно, 50 м колонка (стальной капилляр), 80 °С].

## Литература

1. Studiengesellschaft Kohle m. b. H. Appl. Neth. 6 613754 (1967). С. А. 1967. V. 67, 73242y.
- Wilke G., Heimbach P. Заявка ФРГ 1793770 (1975). РЖХим. 1975. Т. 23, Н139П.

### 1,5-ДИМЕТИЛЦИКЛООКТА-1 $Z$ ,5 $Z$ -ДИЕН

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$

$M = 136,24$

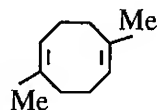
Т. кип. 85–86 °С/23 мм рт. ст. [3]

74 °С/16 мм рт. ст. [5]

Т. зам. 55 °С [5]

$n_D^{20} = 1,4896$  [5]

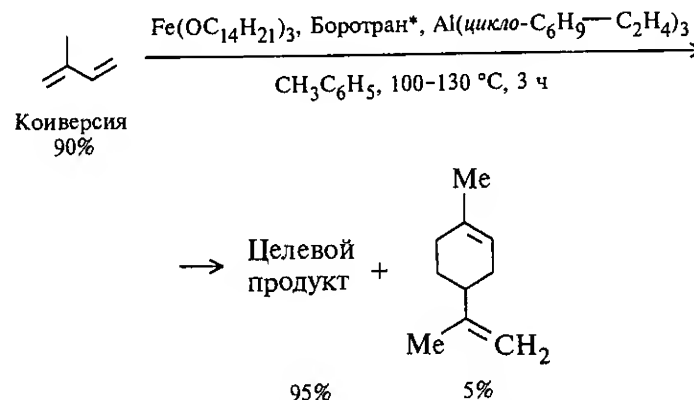
$d_4^{20} = 0,867$  [5]



Бесцветная жидкость.

# Получение [1]

## Способ 1 [1]



В стеклянный термостатируемый двугорлый сосуд емкостью 100 мл, снабженный магнитной мешалкой, в токе инертного газа (аргон, азот) вносят при перемешивании 2 г  $\text{Fe}(\text{OC}_{14}\text{H}_{21})_3$ , 0,88 г боротрана, а также 5 мл изопрена в 20 мл безводного толуола. Раствор охлаждают до 0–5 °С и осторожно добавляют 3 г три(циклогексенилэтил)алюминия, реакционной предварительно в 5 мл толуола. Затем смесь перемешивают еще полчаса.

Полученный раствор катализатора в токе инертного газа переносят в автоклав из нержавеющей стали емкостью 300 мл, куда предварительно помещают 136 г изопрена. Содержимое автоклава нагревают до 100 – 130 °С и выдерживают в течение 3 ч. Затем автоклав охлаждают. Катализат перегоняют с водяным паром. Органический слой дистиллята отделяют. Водный слой экстрагируют дважды пентаном. Экстракты объединяют с органическим слоем и сушат  $\text{MgSO}_4$ . Растворитель отгоняют. Получают 122,5 г смеси циклодимеров, состоящей, согласно ГЖХ, из 1,5-диметилциклоокта-1 $Z$ ,5 $Z$ -диена (I, 95%) и дипентена (II, 5%), которые хорошо разделяются ректификацией. Очистку продуктов проводят с помощью репаративной ГЖХ.

Возможно увеличить селективность 1,5-диметилциклоокта-1 $Z$ ,5 $Z$ -диена до 98%, используя описанную выше методику и модифицированный катализатор (табл. 23).

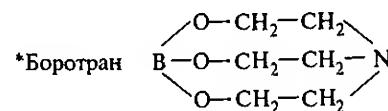
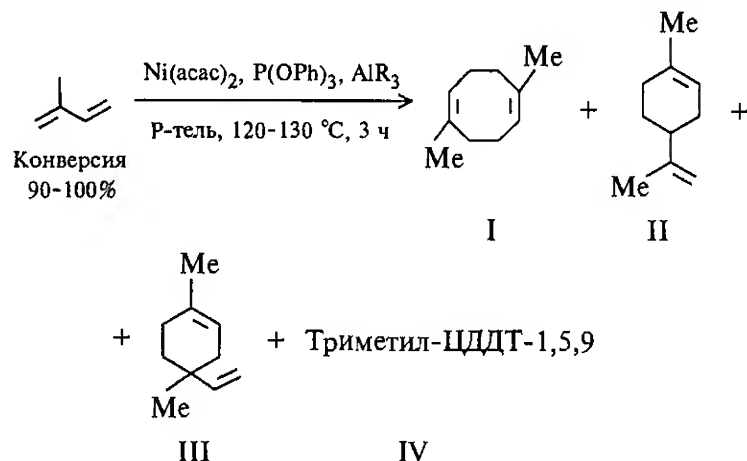




Таблица 23  
Параметры реакции получения 1,5-диметилциклоокта-1Z,5Z-диена  
в зависимости от состава катализатора

Изо- прен, г	Конвер- сия, %	Катализатор			Толу- ол, мл	Селективность, %		Выход, г
		FeR <sub>3</sub> , г	Лиганд, г	Восст., г		I	II	
136	88	Стеарат железа	Боро- траи	Трис(3-метил- гептадиен-4,6- ил)алюминий	30	98	2	I+II= =120
		3	0,88	3				
50	95	Fe(acac) <sub>3</sub>	Три- метил- боро- траи	Et <sub>3</sub> Al (в 5 мл толуола)	20	98	2	
		7	1,1	1				

Способ 2 [2]



В стеклянный двугорлый термостатируемый цилиндрический сосуд, снабженный магнитной мешалкой, вносят в токе аргона при перемешивании 0,005 моль  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  и 5 мл изопрена в 20 мл абсолютного растворителя, затем температуру смеси понижают до 0–5 °C и при постоянном перемешивании по каплям добавляют 0,015 моль алюминийорганического восстановителя. Затем в систему добавляют 0,005 моль трифенилфосфита, после чего смесь перемешивают 1 ч. Приготовленный раствор катализатора переносят в автоклав из нержавеющей стали емкостью 300 мл, в который предварительно помещают 100 г изопрена. Смесь выдерживают при 120 °C в течение 3 ч. В охлажденный

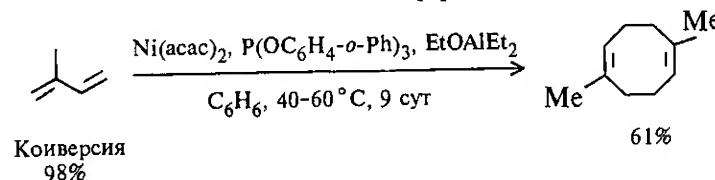
Таблица 24  
Выход продуктов в реакции димеризации изопрена

Растворитель	Восстановитель	Селективность, %			
		I	II	III	IV
ТГФ	$\text{AlEt}_3$	80	2	8	10
Дифенилоксид	$\text{Al} \left( \text{C}_6\text{H}_4 \right)_3$	94	2	4	—
		95	2	3	—

до 10–20 °C автоклав добавляют 5–10 мл метанола (для разложения катализатора).

Полученную смесь перегоняют с водяным паром. Органический дистиллят отделяют. Водный слой экстрагируют пентаном дважды. Экстракты объединяют с органическим дистиллятом и сушат  $\text{MgSO}_4$ . Растворитель отгоняют. Очистку димеров проводят ректификацией на колонке, а также с помощью препаративной ГЖХ. Получают целевой 1,5-диметилциклоокта-1Z,5Z-диен с селективностью 80–95%, а также небольшие количества дипентена, дипрена, триметилциклодекатриена (см. табл. 24).

Способ 3 [4]



В 100 мл абсолютного бензола при 20 °C растворяют 4,95 г (19,2 ммоль)  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  и 10,4 г (19,2 ммоль) три(*o*-дифенил)-фосфита. Затем при перемешивании в токе аргона осторожно прикапывают 10,2 г (78 ммоль) моноэтоксидиэтилалюминия. Раствор катализатора в токе аргона вводят в Si-капиллярный реактор (100 м, Ø 4 мм), куда одновременно через определенные промежутки времени подают 1,3 кг изопрена, после чего выдерживают смесь при 40 °C в течение 8 сут и при 50–60 °C одни сутки.

Реакционную смесь охлаждают, переносят в перегонную колбу и перегоняют катализат с водяным паром. Твердый остаток

экстрагируют бензолом, объединяют с полученным дистиллятом и подвергают фракционированной дистилляции. Получают 776 г (61%) 1,5-диметилциклоокта-1Z,5Z-диена, а также 184 г (14,4%) дипрена, 57 г (4,5%) дипентена, 231 г (18,1%) триметил-ЦДТ и 28 г (2%) высших олигомеров.

### Литература

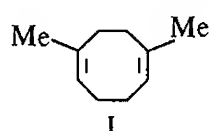
1. Толстиков Г.А., Джемилев У.М., Латыпов Г.М. А.с. СССР № 615056 (1978). РЖХим. 1979. Т. 1, Н261П.
2. Толстиков Г.А., Джемилев У.М., Иванов Г.Е. А.с. СССР № 493455 (1976). РЖХим. 1977. Т. 9. Н117П; //Ж. орг. химии. 1975. Т. 11, № 8. С. 1636.
3. Толстиков Г.А., Джемилев У.М., Иванов Г.Е. //Ж. орг. химии. 1975. Т. 11. № 5. С. 984.
4. Wilke G., Müller E.W. Studiengesellschaft Kohle m. b. H. Pat. Ger. Offen 1 140569 (1962). С. А. 1963. V. 58, 11214g.
5. Catalog Handbook of Fine Chemicals. ALDRICH. Milwaukee (USA): Aldrich Chemical Company, Inc. 1988 - 89, p. 599.
6. Menapace H. R., Mahy N.A. Pat. Brit. 1 201007 (1970). С.А. 1970. V. 73, 87529h; РЖХим. 1971. Т. 7, Н144 П.

### 1,6-ДИМЕТИЛЦИКЛООКТА-1Z,5Z-ДИЕН (I)

[2,5-ДИМЕТИЛЦИКЛООКТА-1Z,5Z-ДИЕН]

### 1,5-ДИМЕТИЛЦИКЛООКТА-1Z,5Z-ДИЕН (II)

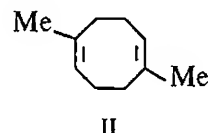
[2,6-ДИМЕТИЛЦИКЛООКТА-1Z,5Z-ДИЕН]



$C_{10}H_{16}$

$M = 136,2364$

Т. кип. (I + II) 124–125 °С/90 мм рт. ст. [1]  
80 °С/23 мм рт. ст. [2]

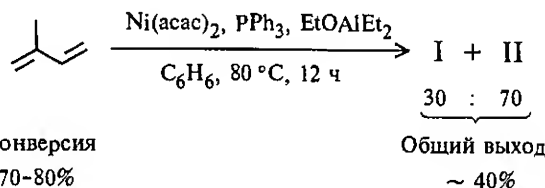


$n_D^{20} = 1,4890$  [1]

1,4881 [2]

### Получение

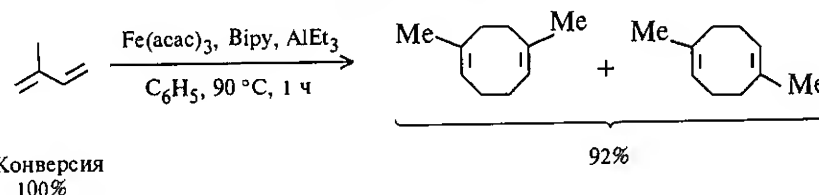
#### Способ 1 [1]



В 250 мл абсолютного бензола растворяют 3 г  $Ni(acac)_2$  и 25 г трифенилфосфина. Затем раствор охлаждают до 0 °С и осторожно

но (по каплям!) при перемешивании в токе аргона добавляют бензольный раствор 350 ммоль моноэтоксидиэтилалюминия. Полученный раствор в токе аргона переносят в автоклав вместимостью 2 л, куда подают затем 300 г изопрена. Реакционную смесь нагревают при 80 °С в течение 12 ч. По окончании реакции катализатор охлаждают, переносят в перегонную колбу, после чего содержимое перегоняют с водяным паром (для разложения катализатора). Твердый остаток экстрагируют бензолом, объединяют с полученным дистиллятом и подвергают фракционированной перегонке. Получают от 80 до 90 г смеси 2,5- и 2,6-диметилциклоокта-1Z,5Z-диенов с выходом ~40% в соотношении 30 : 70 соответственно, а также 15 г дипрена и 20 г дипентена.

#### Способ 2 [2]



В автоклав из нержавеющей стали вместимостью 100 мл или стеклянный автоклав вместимостью 200 мл в токе сухого азота загружают 0,353 г (1 ммоль)  $Fe(acac)_3$  и 0,156 г (1 ммоль) Bipy. Затем в автоклав в указанном порядке добавляют 20 мл абсолютного бензола, 10 мл изопрена и 0,33 г (3 ммоль)  $AlEt_3$ . Автоклав нагревают при 90 °С и содержимое перемешивают 1 ч. После окончания реакции реакцию смесь обрабатывают разбавленной HCl, затем водой, а также безводным  $Na_2SO_4$  и анализируют с помощью ГХ (колонка 3 м, Ø 4 мм, полиэтиленгликольсукцинат на Диазолиде,  $T$  колонки 110 °С,  $T$  испарителя 220 °С, газ-носитель гелий, 30 мл/ч). На хроматограмме идентифицируются три сигнала (продукты А, В и С) со временем удерживания (относительно бензола) 1,6, 2,3 и 3,7 соответственно.

Реакционную смесь ректификацией (флегмовое число 1:6) разделяют на фракции: 1 – 69–71 °С/23 мм рт. ст. (50% А + 50% В); 2 – 75–77 °С/23 мм рт. ст. (70% В + 30% С); 3 – 80 °С/23 мм рт. ст. (100% С). Согласно ИК и ЯМР  $^1H$ , фракция 3 содержит 92% (ГХ) смеси 1,6-диметил- (преимущественно) и 1,5-диметилциклоокта-1Z,5Z-диена в соотношении 4:1. В первых

\* В практике лаборатории каталитического синтеза (рук. чл.-корр. РАН У.М. Джемилев) используют 30%-е растворы АОС в неполярных растворителях (толуол, бензол).

двух фракциях с помощью препаративной ГХ (колонка 3 м,  $\beta,\beta'$ -оксидипропионитрил,  $T$  колонки 124 °С,  $T$  испарителя 220 °С, газ-носитель гелий, 30 мл/ч) разделяют изомеры диметилциклоокта-1 $Z$ ,5 $Z$ -диена: продукт А – 1,4- и (или) 2,4-диметил-4-винилциклогексен-1; продукт В – 1-метил-4-изопропенилциклогексен-1 (менее 10% каждый).

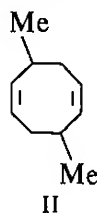
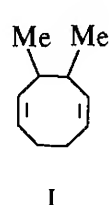
### Способ 3 [3]

1,6-Диметилциклоокта-1 $Z$ ,5 $Z$ -диен получают с выходом 92,5% в автоклаве взаимодействием 0,706 г (2 ммоль)  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ , 0,368 г (2 ммоль) 4,4-диметил-2,2'-дипиридила, 136,2 г (2 моль) изопрена, 0,685 г (6 ммоль) триэтилалюминия в толуоле при 90 °С в течение 2 ч.

### Литература

1. Wilke G., Müller E.W. Pat. Ger. 1 140569 (1962). C.A. 1963. V. 58, 11214g.
2. Akira Misono, Yasuzo Uchida, Masanobu Hidai, Yoshiro Ohsawa.//Bull. Chem. Soc. Japan. 1966. V. 39. N 11. P. 2425.
3. Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd. Pat. Japan Kakai Tokkyo Koho 59 65 026. C. A. 1984. V. 101, 91287s. РЖХим. 1985. Т. 10, Н121П.

### 3,4-ДИМЕТИЛЦИКЛООКТА-1 $Z$ ,5 $Z$ -ДИЕН (I) 3,7-ДИМЕТИЛЦИКЛООКТА-1 $Z$ ,5 $Z$ -ДИЕН (II)



$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$

$M = 136,2364$

$T.$  кип. (I) 35 °С/1 мм рт. ст. [1, 2]

$T.$  кип. (II) 30 °С/1 мм рт. ст. [1, 2]

$T.$  кип. (I + II) 108–109 °С/90 мм [3]

$n_D^{20}$  (I) = 1,4770 [1, 2]

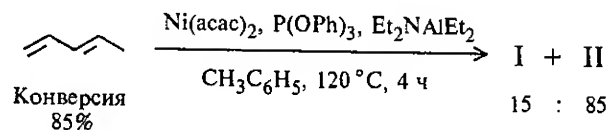
$n_D^{20}$  (II) = 1,4788 [1, 2]

$n_D^{20}$  (I + II) = 1,4811 [3]

Бесцветная жидкость.

### Получение

#### Способ 1 [1, 2]



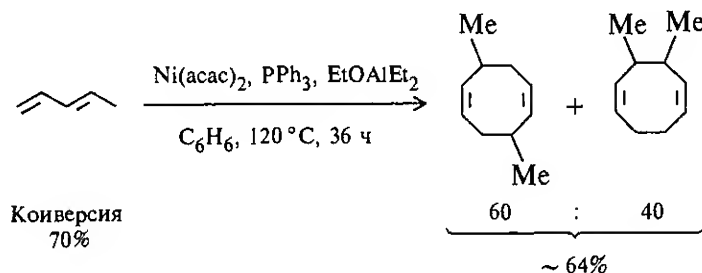
В стеклянный двугорлый термостатируемый сосуд, снабженный магнитной мешалкой, помещают 2,06 г (0,008 моль)  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  в 20 мл абсолютного толуола, а также 2,48 г (0,008 моль) трифенилфосфита. Раствор охлаждают до 0–5 °С и затем осторожно в токе аргона добавляют 5,03 г (0,032 моль)  $\text{Et}_2\text{AlEt}_2$  при постоянном перемешивании. Смесь перемешивают еще 1 ч.

Полученный раствор катализатора переносят в токе аргона в автоклав из нержавеющей стали емкостью 300 мл, в который предварительно загружают 100 г *транс*-пиперилена. Температуру в автоклаве поднимают до 120 °С и выдерживают в течение 4 ч. Автоклав охлаждают. Вносят 5–10 мл спирта для разложения катализатора. Катализат перегоняют с водяным паром. Органический слой дистиллята отделяют. Водный слой экстрагируют пентаном (100 мл $\times$ 3). Экстракты объединяют с органическим слоем и сушат безводным  $\text{MgSO}_4$ . Растворитель отгоняют. Остаток (смесь  $\text{C}_6$ - и  $\text{C}_8$ -циклодимеров) подвергают ректификации на колонке.

Получают *транс*-3,4-диметилциклоокта-1 $Z$ ,5 $Z$ -диен в смеси с 3,7-диметилциклоокта-1 $Z$ ,5 $Z$ -диеном (общий выход 95%) в соотношении 15:85 соответственно, 5% составляют  $\text{C}_6$ -циклодимеры [4-(пропен-1-ил-1)- и 5-(пропен-1-ил-1)-3-метилциклогексен-1].

Индивидуальные углеводороды получают с помощью препаративной ГЖХ.

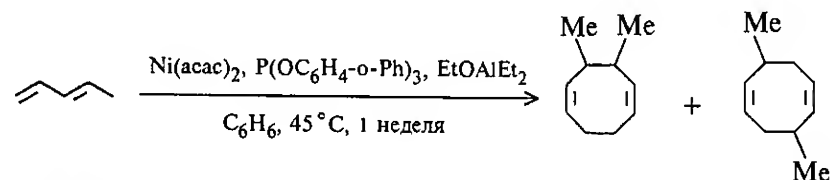
### Способ 2 [3]



В 250 мл абсолютного бензола растворяют 3 г  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  и 25 г трифенилфосфина. Раствор охлаждают до 0 °С ледяной водой, затем осторожно при перемешивании в атмосфере аргона прикапывают раствор 350 ммоль  $\text{EtOAlEt}_2$  в бензоле. Полученный раствор в токе аргона переносят в автоклав вместимостью 2 л, куда затем подают 100 г пиперилена, после чего смесь нагревают 36 ч при 120 °С.

По окончании реакции катализат охлаждают, переносят в перегонную колбу и перегоняют с водяным паром. Твердый остаток экстрагируют бензолом, объединяют с полученным дистиллятом и подвергают фракционированной перегонке. Получают 40–45 г смеси 3,4- и 3,7-диметилциклоокта-1*Z*,5*Z*-диена в соотношении 40:60 (ГХ).

### Способ 3 [3]



Конверсия  
80%

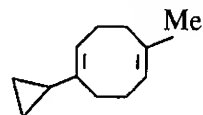
Общий выход  
91,9%

В 100 мл сухого бензола при температуре 20 °С растворяют 4,95 г (19,2 ммоль)  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  и 10,4 г (19,2 ммоль) трис(*о*-оксибензил)фосфита. Затем к смеси при перемешивании в токе аргона прикапывают (осторожно!) 10,2 г (78 ммоль) моноэтоксидиэтилалюминия. Раствор катализатора в токе аргона переносят в Си-капиллярный реактор (100 м,  $\varnothing$  4 мм), куда одновременно через определенные промежутки времени подают 500 г *транс*-пиперилена. Реакционную смесь выдерживают при 45 °С в течение 1 недели, после чего охлаждают, переносят в перегонную колбу и перегоняют катализат с водяным паром. Твердый остаток экстрагируют бензолом, объединяют с полученным дистиллятом и подвергают фракционной перегонке. Получают 367 г (91,9%) диметилциклоокта-1*Z*,5*Z*-диена (смесь 3,4- и 3,7-производных) и 35,5 г (8,1%) неидентифицированных углеводородов.

### Литература

1. Джемилев У.М., Иванов Г.Е., Толстиков Г.А. // Нефтехимия. 1975. Т. 15. №6. С. 819.
2. Толстиков Г.А., Джемилев У.М., Иванов Г.Е. А.с. СССР №564299 (1977). РЖХим. 1978. Т. 8. Н143П.
3. Wilke G., Müller E.W. Pat. Ger. 1'140569 (1962). С. А. 1963. V. 58, 11214g.

### 1-МЕТИЛ-5-ЦИКЛОПРОПИЛЦИКЛООКТА-1*Z*,5*Z*-ДИЕН



$\text{C}_{12}\text{H}_{18}$

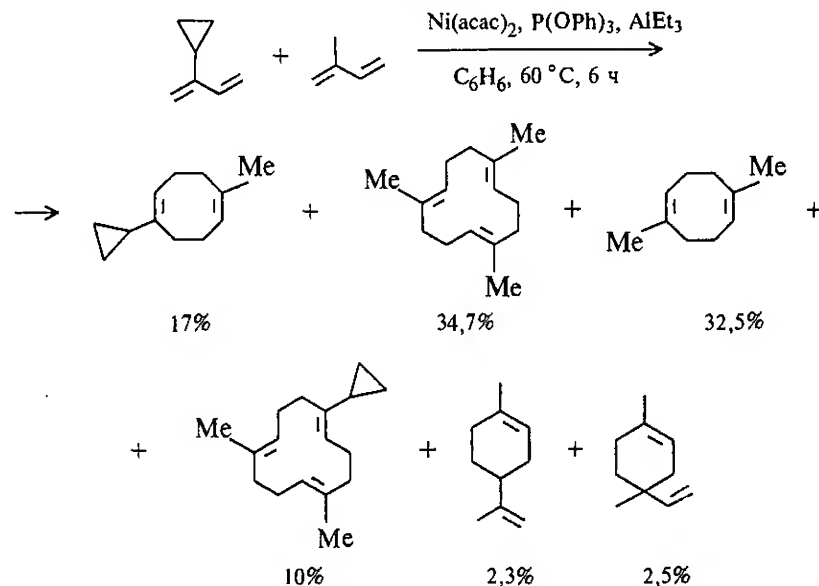
$M = 162,2742$

Т. кип. 65 °С/1 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,5038$

Бесцветная жидкость.

### Получение [1]



К раствору 3,19 г (12,4 ммоль)  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , 3,85 г (12,4 ммоль) трифенилфосфита, 21,7 г (0,32 моль) изопрена в 15 мл бензола при 0 °С при перемешивании в атмосфере аргона осторожно (по каплям!) добавляют 4,25 г (37,3 ммоль) триэтилалюминия. Смесь перемешивают 30 мин, переносят в токе аргона в стальной автоклав емкостью 100 мл, куда затем добавляют 5 г (0,53 моль) циклопропилбутadiена. Температуру поднимают до 60 °С и выдерживают в течение 6 ч.

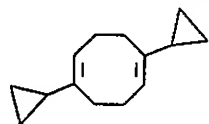
После окончания реакции катализат перегоняют с водяным паром. Органический слой отделяют, сушат  $\text{CaCl}_2$ . Растворитель отгоняют на роторном испарителе. Остаток перегоняют в вакууме. Получают смесь циклоолигомеров и циклодимеров с общим выходом ~75%: 1-циклопропил-5-метилциклоокта-1*Z*,5*Z*-диен (17%), 1-циклопропил-5,9(8)-диметилциклоододека-1*E*,5*E*,9*E*-триен (10%), а также 1,5-диметил-ЦОД-1*Z*,5*Z* (32,5%), 1,5,9-триметилциклоододека-1*E*,5*E*,9*E*-триен (34,7%), дипентен (2,3%) и дипрен (2,5%).

Чистый образец целевого продукта выделяют с помощью препаративной ГЖХ (колонка 8 мм×2,7 м, Карбовакс 27, 50 °С, испаритель 250 °С, газ-носитель гелий, 280 мл/мин).

### Литература

1. Джемилев У.М., Хуснутдинов Р.И., Докичев В.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. №11. С. 2634.

### 1,5-ДИЦИКЛОПРОПИЛЦИКЛООКТА-1Z,5Z-ДИЕН



$C_{14}H_{20}$

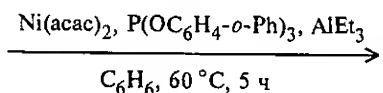
$M = 188,312$

Т. кип. 93 °C/1 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,5249$

Бесцветная жидкость.

#### Получение [1]



Целевой  
продукт

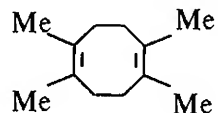
72,3%

К раствору 0,51 г (2 ммоль)  $Ni(acac)_2$ , 1,08 г (2 ммоль) трис(*о*-бифенил)фосфита, 0,86 г (8 ммоль) ЦОД в 15 мл безводного бензола при 0 + -5 °C в инертной атмосфере по каплям добавляют 0,68 г (6 ммоль) триэтилалюминия. Через 30 мин при указанной температуре к каталитической смеси приливают 9,4 г (0,1 моль) циклопропилбутadiена. Полученную смесь переносят в стальной автоклав емкостью 100 мл. Температуру поднимают до 60 °C и выдерживают в течение 5 ч. Катализатор перегоняют с водяным паром. Органический слой сушат  $CaCl_2$ , растворитель упаривают. Остаток (сырой продукт, 6,8 г = 72,3%) подвергают вакуумной ректификации и выделяют чистый 1,5-дициклопропилциклоокта-1Z,5Z-диен. Наряду с основным продуктом в реакционной смеси образуются шестичленные димеры циклопропилбутadiена (~5%).

#### Литература

1. Джемилев У.М., Хуснутдинов Р.И., Докичев В.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. №11. С. 2634.

### 1,2,5,6-ТЕТРАМЕТИЛЦИКЛООКТА-1Z,5Z-ДИЕН



$C_{12}H_{20}$

$M = 164,29$

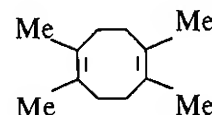
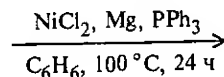
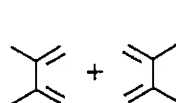
Т. кип. 97,5 °C/19,5 мм рт. ст. [2]

105 °C/10 мм рт. ст. [1]

$n_D^{20} = 1,4880$  [2]

1,4920 [1]

#### Получение [1]



В вибрационной мельнице в атмосфере аргона при комнатной температуре размалывают в течение 15 ч 1 часть  $NiCl_2$ , 4 части  $Mg$ , 4 части  $PPh_3$  в 50 частях бензола. Полученный катализатор переносят в токе аргона в автоклав для работы под давлением, куда затем подают 30 частей 2,3-диметилбутadiена. Автоклав герметизируют и нагревают до 100 °C, при которой содержимое автоклава выдерживают в течение 24 ч.

После охлаждения из автоклава выгружают реакционную массу темного цвета, фильтруют. Полученный фильтрат подвергают фракционной дистилляции в вакууме. Выделяют целевой циклодимер 1,2,5,6-тетраметилциклоокта-1Z,5Z-диен (7 частей) в количестве, соответствующем расходу 85% (от теории) 2,3-диметилбутadiена.

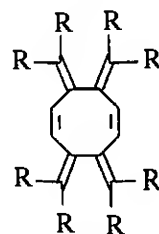
#### Литература

1. Mueller H. Pat. Ger. 1 126864 (1962) [Pat. Brit. 923470]. С.А. 1962. V. 57, 8461b.
2. Ziegler K., Wilms H. // Justus Liebigs Ann. Chem. 1950. Bd. 567. S. 1. С. А. 1950. V. 44, 8877.

### 3,4,7,8-ТЕТРАКИС(1-МЕТИЛЭТИЛИДЕН)ЦИКЛООКТА-1Z,5Z-ДИЕН

$C_{20}H_{28}$

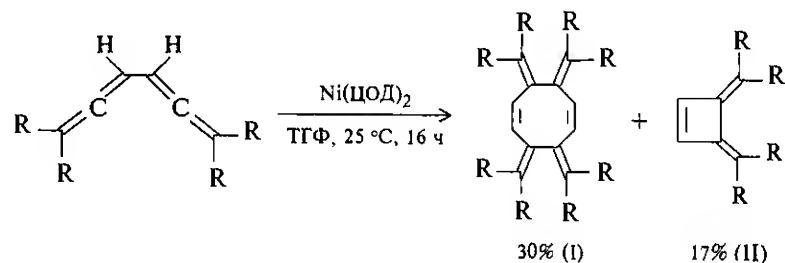
$M = 268,4412$



$R = CH_3$

Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м.д.,  $CDCl_3$ ): 1,28 с (12 H); 1,47 с (12 H); 6,05 с (4 H).  
УФ-Спектр (95%-й  $C_2H_5OH$ ,  $\lambda_{max}$ , им [lg  $\epsilon$ ]): 263 [3, 46].

# Получение [1]



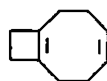
К 0,093 г (0,34 ммоль)  $\text{Ni}(\text{ЦОД})_2$  в 5 мл тетрагидрофурана при  $-78^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона в ампуле для съемок ЯМР-спектров, снабженной закручивающейся пробкой с мембраной, добавляют 0,090 г (0,68 ммоль) 2,7-диметилтетраэна-2,3,5,6 (ДМОТ). Температура медленно растет до  $-10^\circ\text{C}$ , при этом цвет раствора становится красно-коричневым. [В ЯМР-спектре реакционного раствора наблюдаются лишь очень широкие пики.] Реакционная смесь восстанавливается при  $25^\circ\text{C}$  за 16 ч; из смеси выпадает в осадок хорошо отделяемое черное вещество. Реакционную смесь разбавляют 15 мл пентана и фильтруют. Растворитель осторожно удаляют при пониженном давлении.

Остаток хроматографируют на силикагелевом ротационном диске (1 мм) с использованием гексана в качестве элюента. Собирают три фракции. Фракция 1 (30%) содержит целевой продукт I, фракция 2 (17%) – 3,4-бис(1-метилэтилиден)циклобутен-1 (II) [жидкость, очень чувствительная к воздуху, Т. пл.  $13-14^\circ\text{C}$ ]. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) фракции 3 наблюдаются широкие пики, возможно относящиеся к полимерным веществам.

## Литература

1. *Pasto D.J., Nai-Zhong Huang.* // J. Org. Chem. 1985. V. 50. N 23. P. 4465.

## БИЦИКЛО[6.2.0]ДЕКА-1(8)Z,4Z-ДИЕН (I)



$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$

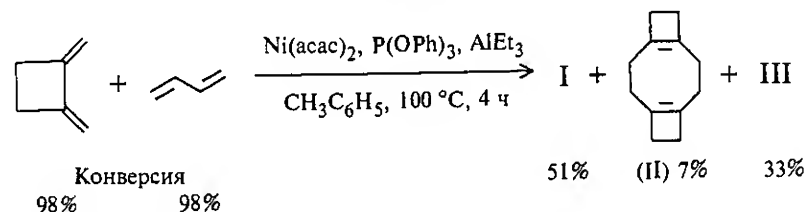
$M = 134,2206$

Т. кип.  $58^\circ\text{C}/5 \text{ мм рт. ст.}$

$n_D^{20} = 1,5095$

Бесцветная жидкость.

# Получение [1]



К раствору 0,1 г (0,39 ммоль)  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , 0,24 г (0,78 ммоль) трифенилфосфита и 0,1 г 1,2-диметилциклобутана (ДМЦБ) в 7 мл сухого толуола при  $-5^\circ\text{C}$  в токе аргона добавляют по каплям 0,18 г (1,56 ммоль) триэтилалюминия. Каталитическую смесь выдерживают при данной температуре 15 мин, переносят в стальной микроавтоклав емкостью 20 мл, охлажденный до  $-10^\circ\text{C}$ , куда предварительно помещают 6 г (78 ммоль) ДМЦБ и 2,1 г (39 ммоль) бутадиена-1,3. Температуру смеси поднимают до  $100^\circ\text{C}$  и выдерживают в течение 4 ч.

После охлаждения смесь обрабатывают 10%-м водным раствором аммиака. Органический слой отделяют, фильтруют через оксид алюминия, элюируют пентаном. Растворитель удаляют на ротационном испарителе. Остаток фракционируют в вакууме. Получают целевой циклосодимер I с выходом 51% на превращенный бутадиен, 7% составляет димер ДМЦБ трицикло[8.2.0.0<sup>4,7</sup>]додека-1(10)Z,4(7)Z-диен (II) (Т. пл.  $41-42^\circ\text{C}$ ) и 33% – гомодимеры бутадиена (III). Конверсия ДМЦБ и бутадиена составляет 98%.

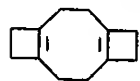
Таблица 25

Параметры реакции взаимодействия ДМЦБ с диенами

ДМЦБ, г (ммоль)	Конверсия, %	Диен	Количество, г (ммоль)	Конверсия, %	Продукты реакции	Выход, %
3,0 (39)	99	—	—	—	II	90
	98			98	IV II V	59 16 20
6,0 (78)	97		2,65 (39)	70	VI II VII	39 14 26
	95			89	VIII II IX	40 16 23
	94		3,7 (39)	98	X II XI	59 14 16

Аналогично, из 1,2-диметиленциклобутана и соответствующих диенов получают (условия см. в табл. 25) следующие соединения.

**ТРИЦИКЛО[8.2.0.0<sup>4,7</sup>]ДОДЕКА-1(10)Z, 4(7)Z-ДИЕН (II)**



$C_{12}H_{16}$

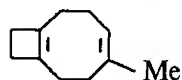
$M = 160,2584$

Т. пл. 41–42 °С (в запаянной ампуле)

Белые игольчатые кристаллы. Растворяются в эфире, углеводородах.

После удаления растворителя остаток кристаллизуют из метанола. При использовании  $PPh_3(Ni:P:Al = 1:2:4)$  выход димера ДМЦБ достигает 95% при конверсии исходного 1,2-ДМЦБ 97%.

**4-МЕТИЛБИЦИКЛО[6.2.0]ДЕКА-1(8)Z,4Z-ДИЕН (IV)**



$C_{11}H_{16}$

$M = 148,2474$

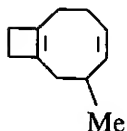
Т. кип. 55–56 °С/2 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,5085$

Бесцветная жидкость.

А также димер ДМЦБ II и димеры изопрена V.

**3-МЕТИЛБИЦИКЛО[6.2.0]ДЕКА-1(8)Z,4Z-ДИЕН (VI)**



$C_{11}H_{16}$

$M = 148,2474$

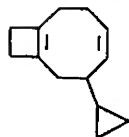
Т. кип. 44–45 °С/1 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,5005$

Бесцветная жидкость.

А также димер ДМЦБ II и димеры *транс*-пиперилена VII.

**3-ЦИКЛОПРОПИЛБИЦИКЛО[6.2.0]ДЕКА-1(8)Z,4Z-ДИЕН (VIII)**



$C_{13}H_{18}$

$M = 174,2852$

Т. кип. 63–64 °С/2 мм рт. ст.

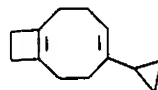
$n_D^{20} = 1,5140$

Бесцветная жидкость.

А также димер ДМЦБ II и димер 1-циклопропилбутадиена-1,3 IX.

500

**4-ЦИКЛОПРОПИЛБИЦИКЛО[6.2.0]ДЕКА-1(8)Z,4Z-ДИЕН (X)**



$C_{13}H_{18}$

$M = 174,2852$

Т. кип. 65 °С/2 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,5170$

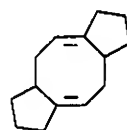
Бесцветная жидкость.

А также димер ДМЦБ II и димеры 2-циклопропилбутадиена-1,3 XI.

**Литература**

1. Джемилев У.М., Хуснутдинов Р.И., Щаднева Н.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. №10. С. 2294. Щаднева Н.А. Дисс. на соиск. ... канд. хим. наук. Уфа, ИХ БНЦ УрО РАН. 1990.

**ТРИЦИКЛО[9.3.0.0<sup>4,8</sup>]ТЕТРАДЕКА-1Z,8Z-ДИЕН**



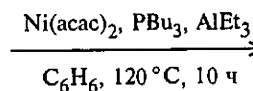
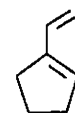
$C_{14}H_{20}$

$M = 188,312$

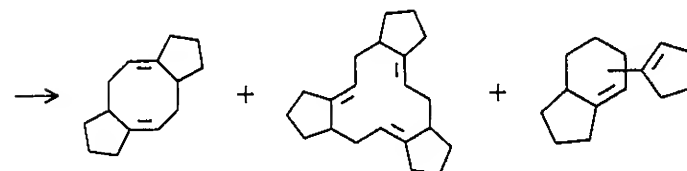
Т. кип. 79 °С/0,1 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,5000$

**Получение [1, 2]**



Конверсия  
57%



35% (I)

17% (II)

4,5% (III)

В стеклянный плоскодонный термостатируемый сосуд, снабженный магнитной мешалкой, в токе аргона помещают 0,1 г (0,39 ммоль)  $Ni(acac)_2$ , эквимольное количество трибутилфосфина, 1 мл винилциклопентена в 5 мл абсолютного бензола.

501

Смесь охлаждают до  $-5 + -10^{\circ}\text{C}$  и добавляют 0,2 г триэтилалюминия, после чего смесь перемешивают 30 мин.

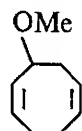
Полученный раствор катализатора переносят в стальной автоклав емкостью 17 мл и приливают 2 мл винилциклопентена. Автоклав герметизируют и нагревают при  $120^{\circ}\text{C}$  в течение 10 ч. Затем автоклав охлаждают, реакционную массу фильтруют через оксид алюминия (10 г, III степень активности), промывают бензолом. Элюаты объединяют, растворитель упаривают на ротаторном испарителе. Остаток подвергают фракционной перегонке на колонке Видмера.

При вакуумной дистилляции выделяют 35% целевого продукта I (на загруженный винилциклопентен при конверсии 57%), 17% тетрацикло[16.3.0.0<sup>4,8</sup>.0<sup>11,15</sup>]генэйкоза-1,8,15-триена (II) (Т. кип.  $123^{\circ}\text{C}/0,05$  мм рт. ст.,  $n_D^{20} = 1,5106$ ) и 4,5% 2(3)-(циклопентен-1-ил-1)бицикло[4.3.0]нонена-1 (III) (Т. кип.  $76^{\circ}\text{C}/0,1$  мм рт. ст.,  $n_D^{20} = 1,4967$ ).

#### Литература

1. Джемилев У.М., Губайдуллин Л.Ю., Толстиков Г.А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. №1. С. 115.

#### 3-МЕТОКСИЦИКЛООКТА-1Z,5Z-ДИЕН



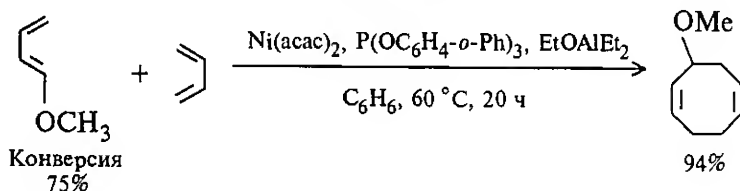
$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$

$M = 138,209$

Т. кип.  $86^{\circ}\text{C}/20$  мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,4887$  [1, 2]

#### Получение [1]



В 85 мл абсолютного бензола растворяют 4,38 г (17,05 ммоль)  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , 9,19 г (17,05 ммоль) трис(*o*-бифенил)фосфита и 10 г бутадиена. Смесь охлаждают до  $0^{\circ}\text{C}$  и осторожно (по каплям!) добавляют в качестве восстановителя 4,43 г (34,1 ммоль) моноэтоксидиэтилалюминия. Приготовленный раствор катализатора

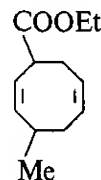
и 60,1 г 1-метоксибута-1,3-диена нагревают при  $60^{\circ}\text{C}$  в течение 20 ч, пропуская через раствор бутадиена со скоростью 30 г/ч (всего 620 г).

По окончании реакции реакционную массу перегоняют при  $100^{\circ}\text{C}/10^{-4}$  мм рт. ст. и выделяют 661 г смеси продуктов, в которой наряду с целевым (ГХ) присутствуют 16,6 г (2,5%) ВЦГ, 571,0 г (86,3%) 1,5-ЦОД, 1,6 г (0,2%) монозамещенного ВЦГ и 3,0 г (0,5%) высших олигомеров. Целевой продукт составляет (ГХ)  $10,4\% = 68,6$  г (94% от теории в расчете на превращенный 1-метоксибутадиен-1,3 при конверсии последнего 75%). Полученный продукт легко восстанавливают каталитически  $\text{H}_2$  (2 моль) и характеризуют дополнительно в виде метилоктилового эфира (Т. кип.  $75-76^{\circ}\text{C}/20$  мм рт. ст.,  $n_D^{20} = 1,4578$ ).

#### Литература

1. Wilke G., Heimbach P. Appl. Ger. 1 793770 (1975). РЖХим. 1975. Т. 23, H139П. Appl. Neth. 6 613754 (1967). С.А. 1967. V. 67. 73242y. Pat. US 3 586727 (1971). С.А. 1971. V. 75, 48554j. РЖХим. 1972. Т. 5, H137П.1  
2. Hiembach P., Jolly P.W., Wilke G.//Advances in Organometallic Chemistry./Ed. by F.G.Stone, R.West. New York - London: Academic Press, 1970, p. 72.

#### 3-КАРБОЭТОКСИ-8-МЕТИЛЦИКЛООКТА-1Z, 5Z-ДИЕН



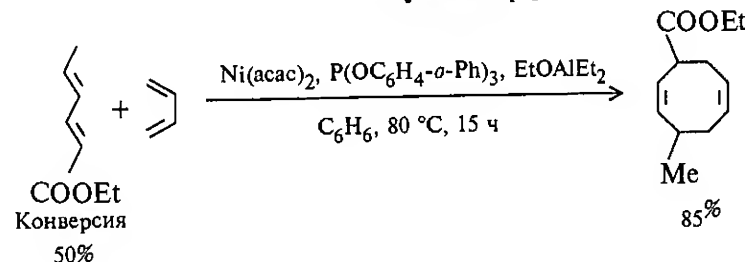
$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$

$M = 194,273$

Т. кип.  $133^{\circ}\text{C}/15$  мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,484$

#### Получение [1]



В 47,5 мл абсолютного бензола растворяют 2,175 г (8,575 ммоль)  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  и 4,595 г (8,575 ммоль) трис(*o*-бифенил)фосфита. Смесь охлаждают до  $0^{\circ}\text{C}$  и осторожно (по каплям!) добавляют в качестве восстановителя 2,215 г (17,05 ммоль)



моноэтоксидиэтилалюминия. Приготовленный раствор катализатора нагревают до 80 °С, затем одновременно в течение 2 ч вводят 5 г бутадиена и прикапывают 55 г этилового эфира сорбиновой кислоты. При этом раствор катализатора окрашивается в темно-красный цвет. Затем в раствор медленно в течение 15 ч вводят 320 г бутадиена.

По окончании реакции летучие продукты отгоняют при 100 °С/10<sup>-4</sup> мм рт. ст. Получают 342 г смеси продуктов, в которой наряду с целевым присутствуют (ГХ): 7,5 г (2,2%) ВЦГ, 293,0 г (85,9%) ЦОД, 3,9 г (1,1%) шестичленного содимера исходных реагентов и 4,7 г (1,4%) высших олигомеров. Целевой продукт (ГХ, 9,4% = 32,2 г) получают с выходом 85% (от теории) в расчете на превращенный эфир сорбиновой кислоты при конверсии последнего 50%.

#### Литература

1. Wilke G., Helmbach P. Appl. Ger. 1 793770 (1975). РЖХим. 1975. Т. 23, Н139П. Appl. Neth. 6 613754 (1967). С.А. 1967. V. 67, 73242у. Pat. US 3 586727 (1971). С.А. 1971. V. 75, 48554j. РЖХим. 1972. Т. 5, Н137П.

#### ЦИКЛООКТАТЕТРАЕН-1,3,5,7



$$M = 104,1512$$

$$T. \text{ кип. } 142-143 \text{ } ^\circ\text{C}/760 \text{ мм рт. ст. [5]}$$

$$73,5-74 \text{ } ^\circ\text{C}/90 \text{ мм рт. ст. [2]}$$

$$64-65 \text{ } ^\circ\text{C}/60 \text{ мм рт. ст. [4]}$$

$$60 \text{ } ^\circ\text{C}/46,79 \text{ мм рт. ст. [3]}$$

$$95-96 \text{ } ^\circ\text{C}/185 \text{ мм рт. ст. [10]}$$

$$T. \text{ пл. } -7 \text{ } ^\circ\text{C} [3]$$

$$n_D^{20} = 1,5290 [5, 3]$$

$$1,5390 [4, 10]$$

$$1,5342 [3, 2]$$

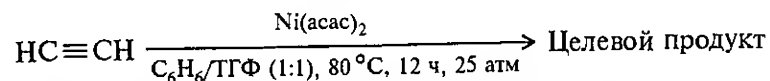
$$d_4^{20} = 0,9382 [5]$$

$$0,9206 [3]$$

Горючая желто-золотистая жидкость. Чувствительна к воздуху и свету. Хранить в темноте в присутствии ингибиторов (гидрохинон).

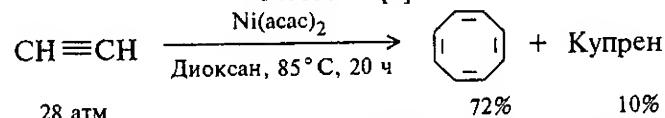
#### Получение

##### Способ 1 [1]



Во вращающийся автоклав емкостью 5 л загружают 2 л практически абсолютного растворителя [смесь бензол : тетрагидрофуран = 1 : 1; содержание воды 0,005% (масс.)] и 10 г Ni(асас)<sub>2</sub>. Автоклав промывают азотом, который запрессовывают в автоклав под давлением 5 атм. Автоклав нагревают до 80 °С. При этом давление в автоклаве поднимается до 7–8 атм. Затем нагревают ацетилен, доводя давление в автоклаве до 25 атм. Образование циклооктатетраена-1,3,5,7 (ЦОТ) начинается тотчас. (В ходе реакции ацетилен под давлением в автоклав через каждые полчаса.) Примерно через 12 ч поглощение ацетилена значительно уменьшается. Реакционную смесь отфильтровывают от образовавшегося полимера (Nipren). Фильтрат упаривают. Остаток перегоняют при 54–64 °С/50 мм рт. ст. Получают 240 г ЦОТ.

##### Способ 2 [3]



28 атм

72%

10%

В автоклав вертикального типа емкостью 1 л, рассчитанный на работу при температурах до 500 °С и под давлением 20 атм, снабженный мешалкой якорного типа (скорость вращения 250–300 об/мин) и термометром, через снятую крышку загружают 3,2 г Ni(асас)<sub>2</sub>\* и 100 г диоксана. Крышку автоклава закрывают и включают мешалку. Для проверки герметичности в автоклав подают 30 атм азота и выдерживают режим в течение 10–15 мин. Затем азот выпускают и промывают автоклав ацетиленом, пока содержание кислорода не станет менее 0,5% (в течение 2–3 мин, остаточное давление 1,5 атм).

Автоклав нагревают до ~85 °С, поднимают давление ацетилена до 28 атм и поддерживают режим в течение 20 ч\*\*. Реак-

\* Ni(асас)<sub>2</sub> очищают сублимацией (Т. пл. 218 °С). Диоксан перегоняют над КОН для удаления пероксидов, а затем подвергают фракционированной перегонке над натрием для удаления следов воды (Т. кип. 100,4–100,8 °С/760 мм рт.

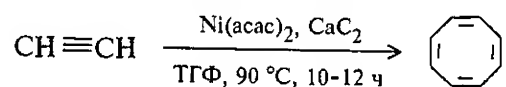
ст.,  $n_D^{20} = 1,4222 \pm 0,0001$ ).

\*\* В процессе реакции рабочее давление регулируют одним из следующих трех способов: 1) периодической подачей ацетилена из баллона в автоклав по

цию завершают, когда прекращается падение давления и коэффициент преломления достигает максимального значения  $n_D^{20} = 1,475 \pm 1,480$  (для диоксана).

Реактор охлаждают. Давление спускают. Продукты реакции извлекают из автоклава и фильтруют на воронке Бюхнера для отделения образовавшегося при реакции купрена, из которого затем в аппарате Сокслета экстрагируют адсорбированные жидкие продукты реакции. Фильтрат и экстракт купрена подвергают ректификации при уменьшенном давлении в токе азота и присутствии ингибитора (гидрохинона). Собирают несколько фракций: фракция 1 (60 °С) – растворитель; фракция 2 (60,9 °С/46,5 мм рт. ст.) – ЦОТ; фракция 3 – куб; фракция 4 (96 °С/5 мм рт. ст.) – желтая жидкость; фракция 5 (135 °С/5 мм рт. ст.) – синяя жидкость; смолы, нерастворимые в диоксане. Выход целевого ЦОТ-1,3,5,7 составляет 72%, купрена – 10%, 18% составляют легкокипящие продукты первой фракции, кубовый остаток, потери.

#### Способ 3 [2]



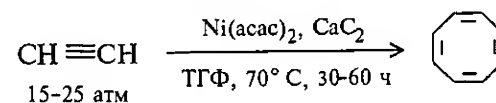
Для каталитической полимеризации ацетилена во вращающийся автоклав емкостью 1 л, изготовленный из нержавеющей стали, загружают 200 г абсолютного ТГФ, 10 г  $\text{Ni(acac)}_2$  и 20 г порошкообразного  $\text{CaC}_2$ . Воздух вытесняют ацетиленом, который вводят затем под давлением 200–300 psi (13,6–20,4 атм). Смесь перемешивают и нагревают до 90 °С. Ацетилен периодически под давлением, поддерживая давление 300–150 psi (20,4–10,2 атм). Основное количество ацетилена поглощается в период от 10 до 12 ч, о чем свидетельствует увеличение массы до 300–400 г.

Перегонкой с водяным паром (после добавления гидрохинона в качестве ингибитора) отделяют целевой продукт от значительного количества полимера. Водный дистиллят хорошо промывают водой, сушат  $\text{MgSO}_4$  и после добавления небольшого количества гидрохинона перегоняют в атмосфере азота на ко-

мере падения давления в нем за счет реакции; 2) постоянным током ацетилена во время реакции путем сообщения автоклава с баллоном; 3) получением в автоклаве давления, превосходящего давление в баллоне (при проведении реакции в отсутствие разбавителя) путем увеличения температуры автоклава, содержащего растворенный при комнатной температуре ацетилен.

лонке 18×1,8 см, заполненной геликсом (спираль). Получают 70–100 г бензола с некоторым количеством тетрагидрофурана, 75–125 г ЦОТ, 5–15 г высших олигомеров – в кубе. Полученный целевой продукт содержит менее 0,5–1% стирола.

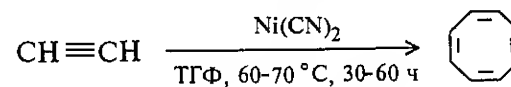
#### Способ 4 [4]



В двухлитровый автоклав с магнитной мешалкой (или во встряхиваемый автоклав, выдерживающий большое давление) помещают смесь 20 г  $\text{Ni(acac)}_2$  и 60 г тонкоизмельченного карбида кальция в 500 мл безводного тетрагидрофурана. После вытеснения кислорода воздуха путем многократного промывания автоклава чистым азотом автоклав нагревают до 70 °С (датчик температуры введен внутрь автоклава) при начальном давлении азота 5 атм. После достижения заданной температуры начинают подачу ацетилена в автоклав (до давления 15–25 атм). Подачу ацетилена возобновляют несколько раз по мере снижения давления, пока ацетилен не перестанет поглощаться.

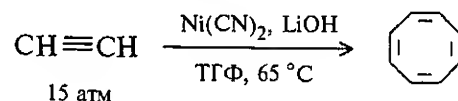
После окончания реакции (через 30–60 ч) автоклав охлаждают и давление спускают (выпускают газ через крышку), содержимое фильтруют, затем фракционируют при 60 мм рт. ст. на 20-сантиметровой колонке Вигре. После отгонки растворителя и небольшого количества бензола ЦОТ перегоняют в виде желто-золотистой жидкости при 60–65 °С. Перегонку в вакууме повторяют. Получают 200 г целевого ЦОТ-1,3,5,7.

#### Способ 5 [5]



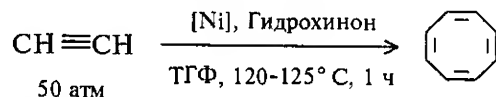
Во вращающемся автоклаве в атмосфере азота при нагревании до 60–70 °С суспендируют в 2 л тетрагидрофурана 20 г  $\text{Ni(CN)}_2$  и 50 г  $\text{CaC}_2$  (или эквивалентное количество этиленоксида). Одновременно в автоклав вводят ацетилен под давлением 15–20 атм. Вначале наблюдают понижение этого давления, после чего в систему подают дополнительное количество ацетилена в течение 30–60 ч. После фильтрования получают 30–50 г бензола и 320–400 г целевого ЦОТ-1,3,5,7.

Способ 6 [6]



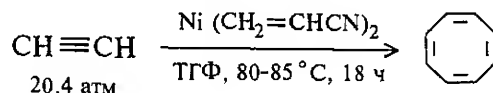
Во вращающийся автоклав емкостью 30 л загружают 10 л тетрагидрофурана. Затем добавляют 120 г  $\text{Ni(CN)}_2$  и 3,5 г  $\text{LiOH}$  (или  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Ba(OH)}_2$ ,  $\text{MoCO}_3$ ,  $\text{ZnCO}_3$ ). Воздух вытесняют азотом, после чего раствор насыщают ацетиленом под давлением 15 атм. Автоклав нагревают до  $65^\circ\text{C}$  до тех пор, пока давление не упадет до 10 атм, затем его охлаждают, перезаряжают под давлением 15 атм и снова нагревают. После двух последующих циклов 6 кг продукта содержат 3 кг целевого ЦОТ.

Способ 7 [7]



В реактор емкостью 150 л, устойчивый к высокому давлению, каждый час подают 100 литров свободного от примесей и воды тетрагидрофурана, содержащего растворенные 0,3% (масс.) смеси  $\text{Ni(асас)}_2$  и ацетоацетата никеля (1:1) (катализатор) и 0,01% (масс.) гидрохинона (антиоксидант). В дно реактора через многочисленные сопла нагнетают  $30-35 \text{ м}^3/\text{ч}$  ( $20^\circ\text{C}$ , 1 атм) смеси ацетилена и азота (в соотношении 40:60 по объему, содержание кислорода менее 0,002%, воды менее  $0,05 \text{ г}/\text{м}^3$ ), которая циркулирует под действием роторного насоса. Помимо небольших количеств бензола, фенилбутadiена и твердых продуктов получают  $12 \text{ кг}/\text{ч}$  целевого ЦОТ-1,3,5,7, что составляет 1,9 кг на 1 л объема катализатора в день. В качестве обезвреживающих средств используют  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{CaH}_2$ , этиленоксид.

Способ 8 [8]



**Приготовление катализатора.** В 25 мл свежеперегнанного акрилонитрила, стабилизированного гидрохиноном, нагревают с обратным холодильником ( $\text{CO}_2$  – конденсор) 2,6 г  $\text{Ni(CO)}_4^*$ . Вы-

\*Общую методику работы см. 1,6-Диметилциклододека-1Е,5Е,9Е-триен,  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}$ , [C12].

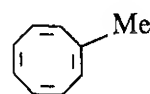
деляющийся СО собирают. После 4 ч нагревания с обратным холодильником получают 1290 мл (57,5 ммоль) СО. Это указывает на то, что реакция идет практически количественно. Первые красные кристаллы появляются после промежуточного желтого цвета, когда освобождается 1/4 часть от общего количества газа. Твердое вещество собирают под подушку инертного газа, моют метанолом и эфиром. Затем сушат.

Свежеприготовленный таким образом 1 г бис(акрилонитрил)никеля суспендируют в 50 мл абсолютного тетрагидрофурана (свободного от пероксидов и воды) в прочном стальном автоклаве (или вращающейся бомбочке) емкостью 500 мл при  $80-85^\circ\text{C}$  и давлении ацетилена 20,4 атм в течение 18 ч. После отделения фильтрованием полиацетилена (полимерный материал, подобный резине) получают низкокипящие фракции, состоящие в основном из циклооктатетраена. Небольшое количество высококипящей фракции является сложной смесью продуктов.

Литература

1. Von Dr. Schröder G. Cyclooctatetraen. Weinheim: Verlag Chemie. GmbH, 1965. S. 70 (Angaben des Hauptlaboratoriums der BASF).
2. Cope A.C., Estes L.L., Jr.//J. Am. Chem. Soc. 1950. V. 72. № 3. P. 1129.
3. Ушаков С.Н., Соломон О.Ф.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1954. № 4. С. 694.
4. Азатян В.Д., Юли-Кевхян Р.С.//Изв. АН Арм. ССР. Сер. хим. 1961. № 14. С. 451. С. А. 1963. V. 58, 3327a.
5. Органикум. М.: Мир, 1979. С. 376.
6. Repper W., Schlichting O., Klager K., Toepel T.//Justus Liebigs Ann. Chem. 1948. Bd. 560. S. 1-92. С. А. 1949. V. 43, 6194g.
7. Hardy D.V.N. Pat Brit. 706629 (1954). С. А. 1955. V. 49, 9032c.
8. Repper W., Schlichting O., Schweter W. Pat. Ger. 1 039059 (1958). С. А. 1960. V. 54, 22538e. РЖХим. 1961. Т. 8. Л 126.
9. Schrauser G.N.//J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. № 20. P. 5310.
10. Wintersberger K.W., Zirger G. Pat. Ger. 1025870 (1958). С. А. 1960. V. 54, 18393b. РЖХим. 1960. Т. 10, Н302П.
10. University of Osaka. Pat. Japan 4814 (1959). С. А. 1960. V. 54, 14155e.

1-МЕТИЛЦИКЛООКТАТЕТРАЕН-1,3,5,7



$\text{C}_9\text{H}_{10}$

$M = 118,178$

Т. кип.  $84,5^\circ\text{C}/67 \text{ мм рт. ст.}$  [1]

$72-75^\circ\text{C}/72 \text{ мм рт. ст.}$  [2]

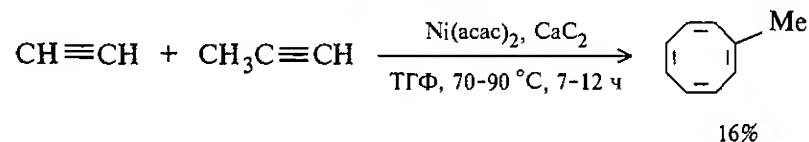
$n_D^{25} = 1,5249$  [1]

$n_D^{22} = 1,5265$  [2]

$d_4^{25} = 0,8978$  [1]

Желтая жидкость.

### Получение [1]



В стальной вращающийся предварительно охлажденный сухим льдом автоклав емкостью 1 л помещают 30 г пропина, растворенного в 250 г абсолютного ТГФ, 10 г  $\text{Ni(acac)}_2$  и 20 г порошкообразного  $\text{CaC}_2$ . Воздух из автоклава вытесняют ацетиленом прежде, чем смесь нагреется до  $0^\circ\text{C}$  (чтобы избежать потерь пропина). Смесь перемешивают и нагревают до  $70-90^\circ\text{C}$  в течение 7-12 ч при давлении в системе 300-150 psi (20,4-10,2 атм), которое поддерживают, поддавливая ацетилен через небольшие промежутки времени.

Затем смесь перегоняют с водяным паром, собирают 2 л дистиллята, чтобы отделить летучие продукты (тетрагидрофуран, бензол, циклооктатетраен-1,3,5,7 (ЦОТ), замещенный бензол и весь или часть замещенного ЦОТ, в зависимости от его летучести) от водонерастворимого остатка, в основном купрена, образующегося при полимеризации ацетилена.

Водонерастворимый остаток отделяют фильтрованием и экстрагируют в аппарате Сокслета в течение 24 ч бензолом, содержащим небольшое количество гидрохинона, используемого в качестве ингибитора полимеризации. Бензольный экстракт концентрируют и перегоняют. Сырой дистиллят объединяют с остатком, полученным после фракционирования органической части водного дистиллята, а именно, после удаления низкокипящих фракций - бензола и ЦОТ. Все продукты выделяют фракционированием органической части водного дистиллята на стеклянной колонке  $45 \times 1,5$  см, заполненной геликсом (спираль), в результате чего получают бензол, около 40 г ЦОТ и 14,1 г (16%) целевого продукта (Т. кип.  $86-88^\circ\text{C}/73$  мм рт. ст.,  $n_D^{25} = 1,5248-1,5260$ ).

Чистый образец целевого продукта получают, переводя последний в кристаллический комплекс с  $\text{AgNO}_3^*$  с последующей

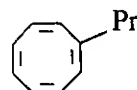
\* Комплекс [метил-ЦОТ- $\text{AgNO}_3$ ] готовят, добавляя 30,5 г порошкообразного  $\text{AgNO}_3$  к раствору 14,1 г метил-ЦОТ в 200 мл кипящего абсолютного этанола. Смесь перемешивают и нагревают до полного растворения  $\text{AgNO}_3$ , охлаждают и фильтруют для отделения комплекса, который затем промывают на воронке сухим эфиром. Выход составляет 40,0 г (90%) с Т. пл.  $120-123^\circ\text{C}$ . После перекристаллизации из абсолютного этанола с последующим промыванием эфиром и высушиванием в эксикаторе в вакууме получают комплекс в виде компактных слабо-желтых призм с Т. пл.  $123-124,5^\circ\text{C}$ .

регенерацией - встряхиванием со 100%-м избытком концентрированного  $\text{NH}_4\text{OH}$ , экстракцией пентаном и последующей перегонкой. Полумикрофракционирование высококипящего остатка дает смесь изомерных 1,2-диметил-ЦОТ-1,3,5,7.

### Литература

1. Cope A.C., Campbell H.C.//J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. № 1. P. 179; Ibid. 1951. V. 73. № 7. P. 3536.
2. Paquette L., Malpass J.R., Barton T.J.//Ibid. 1969. V. 91. № 17. P. 4714.
3. Fray G.I., Saxton R.G. The Chemistry of Cyclooctatetraene and Its Derivatives. London - New York - Melbourne: Cambridge University Press, 1978. 492 p.
4. Von Dr. Schröder G. Cyclooctatetraen. Weinheim: Verlag Chemie. GmbH, 1965. 88 s.

### n-ПРОПИЛЦИКЛООКТАТЕТРАЕН-1,3,5,7



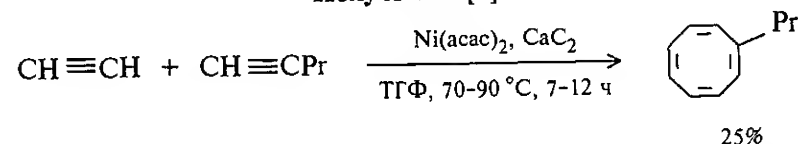
$$M = 146,2316$$

$$\text{Т. кип. } 73^\circ\text{C}/9 \text{ мм рт. ст.}$$

$$n_D^{25} = 1,5331 [1]$$

$$d_4^{25} = 0,8870$$

### Получение [1]



В стальной вращающийся предварительно охлажденный сухим льдом автоклав емкостью 1 л помещают 250 г абсолютно-го тетрагидрофурана, 27 г пентина-1, 10 г  $\text{Ni(acac)}_2$  и 20 г порошкообразного  $\text{CaC}_2$ . Воздух из автоклава вытесняют ацетиленом. Смесь перемешивают и нагревают до  $70-90^\circ\text{C}$  в течение 7-12 ч при давлении в системе 300-150 psi (20,4-10,2 атм), которое поддерживают, поддавливая ацетилен через небольшие промежутки времени. Затем смесь перегоняют с водяным паром, собирая погон в 2 л, чтобы отделить летучие продукты (тетрагидрофуран, бензол, ЦОТ) от водонерастворимого остатка (в основном купрена, образующегося при полимеризации ацетилена).

Водонерастворимый остаток отделяют фильтрованием и экстрагируют в аппарате Сокслета в течение 24 ч бензолом, содержащим

жащим небольшое количество гидрохинона, используемого в качестве ингибитора полимеризации. Бензольный экстракт концентрируют и перегоняют. Сырой дистиллят объединяют с остатком, полученным после фракционирования органической части водного дистиллята, а именно, после удаления низкокипящих фракций – бензола и ЦОТ. Органический слой водного дистиллята сушат  $\text{MgSO}_4$  и фракционируют на стеклянной  $15 \times 1,5$  см колонке со стеклянным змеевиком, при этом выделяют из сырого продукта бензол и 58 г ЦОТ. Из фракции, Т. кип. которой находится между Т. кип. ЦОТ и Т. кип. *n*-пропил-ЦОТ, выделяют небольшое количество *n*-пропилбензола\* (Т. кип.  $157^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{25} = 1,4903$ ).

Высококипящую фракцию, полученную из водного дистиллята, объединяют с сырым продуктом [полученным экстракцией бензолом остатка (куба) после перегонки с водяным паром], перегоняют и получают 23,2 г сырого *n*-пропилциклооктатетраена-1,3,5,7 (Т. кип.  $83-94^\circ\text{C}/16$  мм рт. ст.). Раствор последнего в 350 мл абсолютного этанола кипятят с 54 г порошкообразного  $\text{AgNO}_3$  до получения гомогенного раствора.

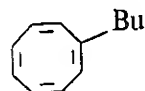
Образовавшийся с нитратом серебра комплекс (бледно-желтые кристаллы с Т. пл.  $141^\circ\text{C}$ ) (выделяют охлаждением) собирают фильтрованием и разлагают затем, встряхивая с 50 мл пентана, 50 г льда и 60 мл концентрированного  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Водный слой экстрагируют 25 мл пентана. Пентановые растворы промывают водой, сушат  $\text{MgSO}_4$ , концентрируют и остаток перегоняют. Выход целевого продукта составляет 14,4 г (25%) с Т. кип.  $86-90^\circ\text{C}/18-20$  мм рт. ст.,  $n_D^{25} = 1,5136-1,5142$ .

#### Литература

1. Cope A.C., Campbell H.C.//J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. № 1. P. 179.
2. Fray G.I., Saxton R.G. The Chemistry of Cyclooctatetraene and Its Derivatives. London – New York – Melbourne: Cambridge University Press, 1978. 492 p.

\* Для выделения *n*-пропилбензола указанную фракцию растворяют в пентане, промывают 50%-м водным раствором  $\text{AgNO}_3$  для удаления ЦОТ и перегоняют.

#### *n*-БУТИЛЦИКЛООКТАТЕТРАЕН-1,3,5,7



$\text{C}_{12}\text{H}_{16}$

$M = 160,2584$

Т. кип.  $87^\circ\text{C}/10$  мм рт. ст. [1]

$98^\circ\text{C}/20$  мм рт. ст. [2]

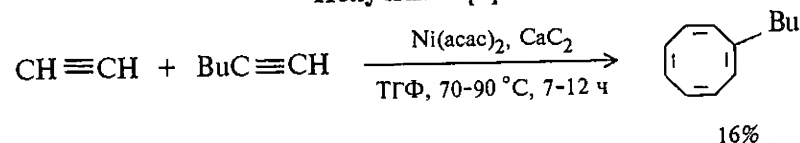
$n_D^{25} = 1,5092$  [1]

1,5083 [2]

$d_4^{25} = 0,8876$  [2]

Желтая жидкость [2].

#### Получение [1]



В стальной вращающийся предварительно охлажденный сухим льдом автоклав емкостью 1 л помещают 20 г гексина-1, растворенного в 250 г абсолютного ТГФ, 10 г  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  и 20 г порошкообразного  $\text{CaC}_2$ . Воздух из автоклава вытесняют ацетиленом. Смесь перемешивают и нагревают до  $70-90^\circ\text{C}$  в течение 7–12 ч при давлении в системе 300–150 psi (20,4–10,2 атм), которое поддерживают, поддавливая ацетилен через небольшие промежутки времени. Затем смесь перегоняют с водяным паром, собирая погон в 2 л, чтобы отделить летучие продукты (тетрагидрофуран, бензол, ЦОТ и его производные) от водонерастворимого остатка, образующегося при полимеризации ацетилена.

Водонерастворимый остаток отделяют фильтрованием и экстрагируют в аппарате Сокслета 24 ч бензолом, содержащим небольшое количество гидрохинона, используемого в качестве ингибитора полимеризации. Бензольный экстракт концентрируют и перегоняют. Сырой дистиллят объединяют с остатком, полученным после фракционирования органической части водного дистиллята, т. е. удаления низкокипящих фракций – бензола и ЦОТ.

Органический слой водного дистиллята сушат  $\text{MgSO}_4$  и перегоняют на стеклянной колонке  $18 \times 1,8$  см, заполненной геликсом (спираль), в результате чего отделяют бензол и 54 г ЦОТ от сырого *n*-бутил-ЦОТ-1,3,5,7, количество которого после пе-

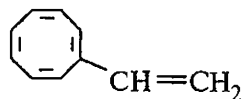
регонки составляет 12,9 г. Дополнительно 6,2 г его выделяют из бензольного экстракта куба после перегонки с водяным паром. Сырые фракции *n*-бутил-ЦОТ объединяют, растворяют в пентане, промывают 85%-й фосфорной кислотой для удаления азулена. Затем экстрагируют (20 мл×2) и (10 мл×12) 50%-м (по массе) раствором AgNO<sub>3</sub> для отделения целевого продукта от *цис*-1-фенилбутadiена-1,3.

Целевой продукт регенерируют из экстрактов нитрата серебра, обрабатывая последние избытком NH<sub>4</sub>OH, затем охлаждая и фракционируя на стеклянной колонке 15×1,5 см со стеклянным змеевиком. Выход целевого продукта составляет 6,17 г (16%).

#### Литература

1. Cope A.C., Campbell H.C.//J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. № 1. P. 179.
2. Cope A.C., Van Orden H.O.// Ibid. P. 175.
3. Fray G.I., Saxton R.G. The Chemistry of Cyclooctatetraene and Its Derivatives. London - New York - Melbourne: Cambridge University Press, 1978. 492 p.
4. Von Dr. Schröder G. Cyclooctatetraen. Weinheim: Verlag Chemie. GmbH, 1965. 88 s.

#### 1-ВИНИЛЦИКЛООКТАТЕТРАЕН-1,3,5,7



C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>

*M* = 130,189

Т. кип. 48–50 °C/2 мм рт. ст.

189–190 °C/760 мм рт. ст. [1]

92–93 °C/27 мм рт. ст. [2]

92–92,5 °C/30 мм рт. ст. [3]

Т. пл. –31 °C [1]

*d*<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9310 [1]

0,9295 [2]

*d*<sub>4</sub><sup>25</sup> = 0,9321 [3]

*n*<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5783 [1]

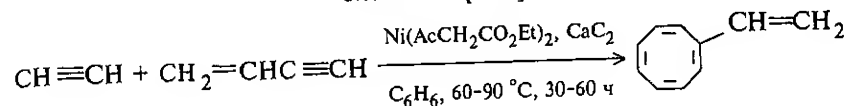
1,5750 [2]

*n*<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5664 [3]

Оранжевая жидкость с резким неприятным запахом непредельного соединения, быстро полимеризуется на воздухе, образуя оранжевое стекло [3].

#### Получение

##### Способ 1 [1–2]



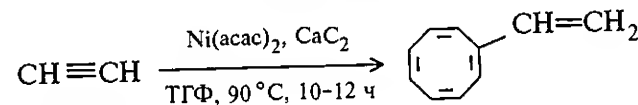
16%

15–20 атм

В однолитровый вращающийся автоклав в токе инертного газа помещают 200 мл абсолютного бензола, 40 г винилацетилена, 20 г Ni(этилацетоацетата)<sub>2</sub> (катализатор), 50 г тонкоизмельченного CaC<sub>2</sub> (или эквивалентное количество этиленоксида). Нагревают смесь до 60–90 °C. Затем в автоклав под давлением 15–20 атм подают ацетилен. В начале реакции наблюдается понижение давления, после чего C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> нагнетают дополнительно в течение 30–60 ч.

По окончании реакции автоклав охлаждают. Смесь фильтруют, отделяют купрен и катализатор. Фракционированной дистилляцией отделяют низкокипящие фракции (бензол). Получают 12 г C<sub>8</sub>H<sub>8</sub> и 20 г фракции с Т. кип. 90–95 °C/27 мм рт. ст. Последнюю фракцию растворяют в петролейном эфире, 3 раза встряхивают с 80%-й H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (для удаления азулена Т. кип. 99,4–100 °C), промывают водой, сушат, дважды фильтруют через колонку, заполненную Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и фракционируют. Получают 16 г целевого C<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (16% на взятый в реакцию винилацетилен).

##### Способ 2 [3]



200–300

psi

(13,6–20,4 атм)

**1 стадия.** В однолитровый изготовленный из нержавеющей стали автоклав, предварительно охлажденный сухим льдом, помещают 200 г абсолютного тетрагидрофурана, 10 г Ni(acac)<sub>2</sub> и 20 г порошкообразного CaC<sub>2</sub>. Воздух из автоклава вытесняют ацетиленом, давление которого затем в автоклаве создают 200–300 psi (13,6–20,4 атм). Смесь перемешивают при температуре 90 °C. Ацетилен вводят периодически, поддерживая давление ацетилена в интервале 300–150 psi (20,4–10,2 атм); значительное поглощение ацетилена наблюдается в период от 10 до 12 ч; масса реакционной смеси увеличивается до 300–400 г.

Перегонкой с водяным паром (после добавления гидрохинона в качестве стабилизатора полимеризации) отделяют жидкие продукты от продуктов полимеризации. Полученный дистиллят хорошо промывают водой, сушат  $\text{MgSO}_4$  и затем после добавления небольшого количества гидрохинона перегоняют в токе азота на колонке  $18 \times 1,8$  см, заполненной геликом. Перегонкой отделяют 70–100 г смеси бензола и тетрагидрофурана от 75–125 г ЦОТ (Т. кип.  $73,5\text{--}74^\circ\text{C}/90$  мм рт. ст.,  $n_D^{25} = 1,5342$ , содержит менее 0,5–1,0% стирола, ИК). Высококипящие продукты выделяют из куба в количестве 5–15 г. Их собирают из нескольких опытов и используют для выделения целевого 1-винил-ЦОТ (см. следующую стадию).

2 стадия. На колонке  $20 \times 1,8$  см со стеклянным змеевиком (glass helices) фракционируют 124 г образца, собранного из высококипящих остатков 1 стадии. Получают следующие фракции:

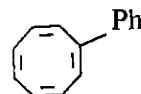
Фракция	Масса, г	Т. кип., $^\circ\text{C}/\text{мм рт. ст.}$	$n_D^{25}$
1	32,5	$48\text{--}50^\circ\text{C}/28$	1,5346
2	4,52	$88\text{--}90^\circ\text{C}/28$	1,5690
3	8,25	$90\text{--}92^\circ\text{C}/28$	1,5780
4	6,20	$92\text{--}95^\circ\text{C}/28$	1,5808
5	2,45	$95\text{--}105^\circ\text{C}/28$	1,5785
6	2,31	$70\text{--}80^\circ\text{C}/0,3$	1,5809
7	0,95	$80\text{--}90^\circ\text{C}/0,3$	Твердый продукт голубого цвета
8	58,2	Вязкий остаток желтого цвета, 22 г которого отгоняют с помощью микроперегонки при $4,0\text{--}0,1$ мм рт. ст. и $T_{\text{бани}} 60\text{--}125^\circ\text{C}$ . В остатке – 36,2 г смолообразного вещества	

Раствор 2 г из фракции 2 с наибольшим содержанием целевого продукта в 100 мл петролейного (фр.  $30\text{--}60^\circ\text{C}$ ) эфира встряхивают с 20%-м водным раствором  $\text{AgNO}_3$  ( $20 \text{ мл} \times 8$ ). В ходе обработки желтый цвет углеводородного слоя исчезает, а водные экстракты приобретают ярко-желтую окраску. Объединенные водные экстракты охлаждают смесью льда и поваренной соли, затем добавляют концентрированный гидроксид аммония до тех пор, пока тестовая порция добавляемого раствора хлорида натрия высасывает из раствора осадок. Жидкую часть полученной суспензии быстро отделяют и экстрагируют 100 мл петролейного эфира. Экстракт промывают водой, сушат  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , концентрируют, а затем подвергают полумикроперегонке. Получают 0,94 г целевого 1-винил-ЦОТ. Продукт неустойчив на воздухе. Можно стабилизировать небольшими добавками гидрохинона. Винил-ЦОТ выделяют также из фракций 3–5, где он находится в небольшом количестве.

## Литература

1. Reppe W., Schichting O., Klager K., Toepel T. // Justus Liebigs Ann. Chem. 1948. Bd. 560. S. 1. C. A. 1949. V. 43, 6194g.
2. Reppe W., Schichting O., Meister H. // Ibid. S. 93. C. A. 1949. V. 43, 6201d.
3. Hagihara N. // J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. 1952. V. 73. P. 323. C. A. 1953. V. 47, 10490i; Ibid. 1952. V. 73. P. 373. C. A. 1953. V. 47, 10491a-e.
4. Cope A.C., Estes L.L., Jr. // J. Am. Chem. Soc. 1950. V. 72. № 3. P. 1128.
5. Cope A.C., Fenton S.W. // Ibid. 1951. V. 73. № 3. P. 1195.

## ФЕНИЛЦИКЛООКТАТЕТРАЕН-1,3,5,7



$\text{C}_{14}\text{H}_{12}$

$M = 180,2488$

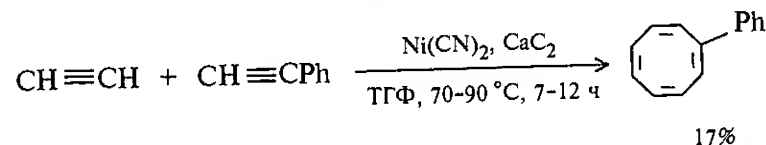
Т. кип.  $101\text{--}103^\circ\text{C}/0,4\text{--}0,5$  мм рт. ст. [1]  
 $94\text{--}95^\circ\text{C}/0,3$  мм рт. ст. [2]

$n_D^{25} = 1,6181$  [1, 2]

$d_4^{25} = 1,0335$  [2]

Желтое масло с характерным запахом [2, 4].

## Получение [1]



В стальной вращающийся предварительно охлажденный сухим льдом автоклав емкостью 1 л помещают 250 г абсолютно-го тетрагидрофурана, 20 г фенилацетилена, 5 г  $\text{Ni(CN)}_2$  и 20 г порошкообразного  $\text{CaC}_2$ . Воздух из автоклава вытесняют ацетиленом. Смесью перемешивают и нагревают до  $70\text{--}90^\circ\text{C}$  в течение 7–12 ч при давлении в системе 300–150 psi ( $20,4\text{--}10,2$  атм), которое поддерживают, поддавая ацетилен через небольшие пробоотборники. Смесью перегоняют с водяным паром, собирая погон в 2 л, чтобы отделить летучие продукты (тетрагидрофуран, ЦОТ) от водонерастворимого остатка (в основном купрена, образующегося при полимеризации ацетилена).

Водонерастворимый остаток отделяют фильтрованием и экстрагируют в аппарате Сокслета в течение 24 ч бензолом, содержащим небольшое количество гидрохинона, используемого в качестве ингибитора полимеризации. Бензольный экстракт кон-



центрируют и перегоняют. Органический слой водного дистиллята сушат  $\text{MgSO}_4$  и перегоняют на стеклянной  $18 \times 1,8$  см колонке, заполненной геликсом. Сырой целевой продукт выделяют из водного дистиллята и бензольного экстракта (остатка после перегонки с водяным паром), после чего переводят в кристаллический комплекс с  $\text{AgNO}_3$ .

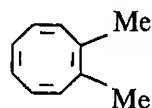
Комплекс готовят [2], добавляя 1,7 г порошкообразного  $\text{AgNO}_3$  к горячему раствору 1,80 г фенил-ЦОТ в 18 мл абсолютного этанола. Смесь нагревают на водяной бане 5 мин, пока не образуется прозрачный желто-зеленый раствор, после чего охлаждают льдом при перемешивании. Желто-зеленые кристаллы собирают на фильтре, промывают 10 мл абсолютного эфира и сушат на воздухе в течение получаса. Выход комплекса составляет 3,24 г = 93%. Аналитический образец перекристаллизовывают из абсолютного этанола и сушат в вакууме (0,5 мм рт. ст.), затем при комнатной температуре в течение 2 ч (Т. кип.  $144,5^\circ\text{C}$ ; лит.  $143,55^\circ\text{C}$  [1]).

Полученный кристаллический комплекс разлагают, встряхивая с раствором 100 мл конц.  $\text{NH}_4\text{OH}$  в 100 мл воды. Образовавшуюся оранжевую жидкость экстрагируют эфиром (50 мл $\times$ 2), объединенные экстракты промывают водой, сушат  $\text{MgSO}_4$  и концентрируют. Полумикрофракционированием на колонке получают 6,1 г (17%) целевого продукта – оранжевая жидкость с Т. кип.  $101\text{--}103^\circ\text{C}/0,4\text{--}0,55$  мм рт. ст. Продукт полимеризуется на воздухе, однако устойчив в инертной атмосфере при  $0^\circ\text{C}$  в течение нескольких месяцев [2].

#### Литература

1. Cope A.C., Campbell H.C.//J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. № 1. P. 179.
2. Cope A.C., Kinter M.R.//Ibid. 1951. V. 73. № 7. P. 3424.
3. Gasteiger J., Greem G.E., Huisgen R. e. a.//Chem. Ber. 1971. Bd. 104. № 8. S. 2412.
4. Brice-Smith D., Lodge J.E.//J. Chem. Soc. (London). 1963. № 1. P. 695.
5. Fray G.I., Saxton R.G. The Chemistry of Cyclooctatetraene and Its Derivatives. London – New York – Melbourne: Cambridge University Press, 1978. 492 p.

#### 1,2-ДИМЕТИЛЦИКЛООКТАТЕТРАЕН-1,3,5,7



$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$

$M = 132,2048$

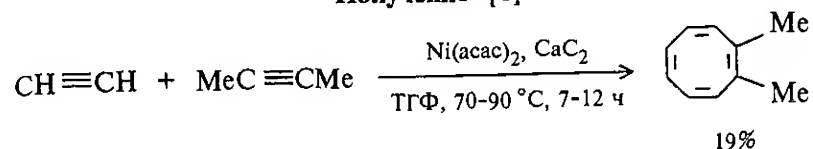
Т. кип.  $107^\circ\text{C}/96$  мм рт. ст. [1]

$n_D^{25} = 1,5219$  [1]

$d_4^{25} = 0,8950$

Желтая жидкость.

#### Получение [1]



В стальной вращающийся предварительно охлажденный сухим льдом автоклав емкостью 1 л помещают 250 г абсолютно-го тетрагидрофурана, 25,5 г бутина-2, 10 г  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  и 20 г порошкообразного  $\text{CaC}_2$ . Воздух из автоклава вытесняют ацетиленом прежде, чем смесь нагреется до  $0^\circ\text{C}$  (чтобы избежать потерь бутина). Смесь перемешивают и нагревают до  $70\text{--}90^\circ\text{C}$  в течение 7–12 ч при давлении в системе 300–150 psi (20,4–10,2 атм), которое поддерживают, поддавливая ацетилен через небольшие промежутки времени.

Смесь перегоняют с водяным паром, чтобы отделить летучие продукты (тетрагидрофуран, бензол, ЦОТ) от водонерастворимого остатка, в основном купрена, образующегося при полимеризации ацетилена. Водонерастворимый остаток отделяют фильтрованием и экстрагируют в аппарате Сокслета в течение 24 ч бензолом, содержащим небольшое количество гидрохинона. Последний используется в качестве ингибитора полимеризации.

Бензольный экстракт концентрируют и перегоняют. Сырой дистиллят объединяют с остатком, полученным после фракционирования органической порции водного дистиллята (после того, как удаляют низкокипящие фракции – бензол, ЦОТ). Все продукты выделяют из органического слоя водного дистиллята, который сушат  $\text{MgSO}_4$  и фракционируют на колонке  $15 \times 1,5$  см, заполненной геликсом.

Бензол и ЦОТ (52 г) отделяют в качестве низкокипящих фракций с последующим отделением целевого продукта ( $11,7 \text{ г} = 19\% * \text{ с Т. кип. } 102,5\text{--}106,5^\circ\text{C}/92 \text{ мм рт. ст.}, n_D^{25} = 1,5238 + 1,5259$ ). Образец 1,2-диметил-ЦОТ регенерируют из его кристаллического комплекса с  $\text{AgNO}_3$  обработкой последнего избытком конц.  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Комплекс с нитратом серебра готовят, нагревая раствор 0,20 г 1,2-диметил-ЦОТ в 4 мл абсолютного этанола с 0,51 г порошкообразного  $\text{AgNO}_3$ . При охлаждении раствора выделяют 0,49 г комплекса (Т. пл.  $140\text{--}143,5^\circ\text{C}$ ), который после перекристаллизации из абсолютного этанола имеет Т. пл.  $142,5\text{--}144,5^\circ\text{C}$ .

\*Фотохимически в эфире можно получить 1,2-диметил-ЦОТ с выходом 85% [2].

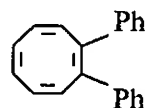


После обработки фракции, содержащей ЦОТ, пентаном, затем экстракции 20%-м раствором нитрата серебра (до исчезновения желтой окраски раствора) с последующей дистилляцией остатка, полученного после концентрирования пентанового раствора, из смеси выделяют небольшое количество оксилола с примесью ~10% стирола (ИК).

#### Литература

1. Cope A.C., Campbell H.C. // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. № 1. P. 179; Ibid. 1951. V. 73. № 7. P. 3536.
2. Paquette L.A., Meisinger R.H., Wingard R.E., Jr. // Ibid. 1973. V. 95. № 7. P. 2230.
3. Fray G.I., Saxton R.G. The Chemistry of Cyclooctatetraene and Its Derivatives. London - New York - Melbourne: Cambridge University Press, 1978. 492 p.
4. Von Dr. Schröder G. Cyclooctatetraen. Weinheim: Verlag Chemie. GmbH, 1965. 88 s.

#### 1,2-ДИФЕНИЛЦИКЛООКТАТЕТРАЕН-1,3,5,7



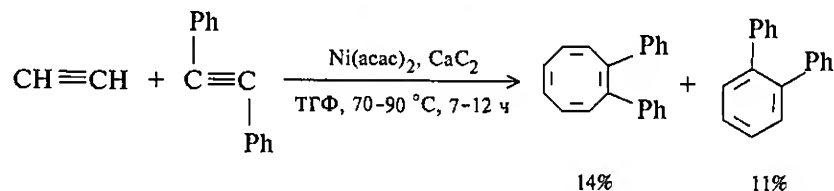
$C_{20}H_{16}$

$M = 256,3464$

Т. пл. 112,4–112,8 °C [1]

Желто-зеленые кристаллы.

#### Получение [1]



В стальной предварительно охлажденный сухим льдом врашающийся автоклав емкостью 1 л помещают 250 г абсолютного тетрагидрофурана, 40 г дифенилацетилена, 10 г  $Ni(acac)_2$  и 20 г порошкообразного  $CaC_2$ . Воздух из автоклава вытесняют ацетиленом. Смесь перемешивают и нагревают до 80–90 °C в течение 12 ч при давлении в системе 300–150 psi (20,4–10,2 атм), которое поддерживают, поддавливая ацетилен через небольшие промежутки времени. [В первые 9,5 ч при температуре 80–90 °C абсорбция ацетилена увеличивается до 975 psi (66,3 атм).]

Органическую часть реакционной смеси отгоняют с водяным паром. Отбор органического дистиллята прекращают, когда скорость отбора становится минимальной, а реакционная смесь приобретает зелено-голубую окраску. В результате из органиче-

ского дистиллята после разгонки с водяным паром выделяют легколетучие продукты – бензол, 40 г циклооктаатетраена, небольшое количество высококипящих побочных продуктов полимеризации ацетилена.

После удаления воды декантацией смолистый остаток помещают в большой аппарат Сокслета и экстрагируют бензолом в течение 4-х дней, пока экстракты не станут практически бесцветными. В ходе экстракции добавляют небольшое количество гидрохинона (ингибитор полимеризации). Замену экстрактов на свежую порцию бензола производят каждые 24 ч во избежание перегрева продуктов реакции.

Бензольные экстракты нелетучего смолистого остатка концентрируют и быстро перегоняют при 0,2 мм рт. ст. Сырой дистиллят кипятят с пентаном и затем фильтруют для удаления нерастворяющегося гидрохинона. После концентрирования и последующего охлаждения из фильтрата выделяют желто-зеленый твердый продукт (см. далее по тексту). Последний отделяют, а темный зелено-голубой раствор экстрагируют 85%-й фосфорной кислотой (для удаления азулена), пока его окраска не станет светло-желто-зеленой, промывают водой и затем концентрируют. Остаток подвергают полумикрофракционированию.

Фракцию 1 (Т. кип. 65–111 °C/0,13 мм рт. ст.) перекристаллизовывают из 95%-го этанола и возвращают 2,5 г (6%) дифенилацетилена (Т. пл. 61,6–63,8 °C, определено по Т. пл. смешения с известным образцом).

Фракцию 2 (Т. кип. 111–120 °C/0,12 мм рт. ст.) кристаллизуют из 95%-го этанола и выделяют 5,7 г (11%) *o*-дифенилбензола (Т. пл. 55,8–57,4 °C). [После двух дополнительных кристаллизаций из абсолютного этанола получают чистый образец с Т. пл. 58–58,7 °C.]

В результате быстрой дистилляции остатка после разгонки, описанной выше, при 210 °C/0,3 мм рт. ст. образуется основное количество желто-зеленого твердого продукта, выделенного ранее из пентанового раствора. Эти продукты объединяют и обрабатывают активированным углем (марки Darco) в абсолютном этаноле. После фильтрования и охлаждения получают 7,9 г (14%) целевого продукта в виде нежно-желто-зеленых кристаллов.

#### Литература

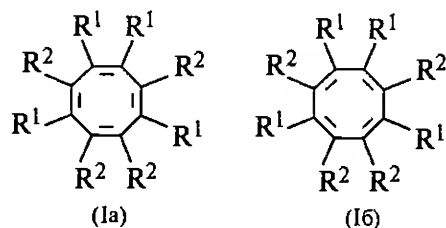
1. Cope A.C., Smith D.S. // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. № 20. P. 5136.  
Cope A.C., Campbell H.C. // Ibid. 1951. V. 73. № 7. P. 3536; 1952. V. 74. № 1. P. 179.

\*1,3-Изомер (Т. кип. 55 °C/0,01 мм рт. ст.) – золотисто-желтая жидкость; 1,4-изомер (Т. пл. 47,7–48,8 °C) – канареечно-желтые иглы из водного метанола; 1,5-изомер (Т. пл. 102,1–102,6 °C) – слабо-желтые призм из этанола. УФ-и ИК-Спектры этих изомеров существенно различаются [3].

2. Fray G.I., Saxton R.G. The Chemistry of Cyclooctatetraene and Its Derivatives. London - New York - Melbourne: Cambridge University Press, 1978. 492 p.  
3. Cope A.C., Moore W.R./J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 18. P. 4939.

1,2,4,7-ТЕТРАМЕТИЛ-3,5,6,8-ТЕТРАЭТИЛЦИКЛООКТАТЕТРАЕН-1,3,5,7  
(Ia)

1,2,4,7-ТЕТРАМЕТИЛ-3,5,6,8-ТЕТРАЭТИЛЦИКЛООКТАТЕТРАЕН-2,4,6,8  
(Ib)



$C_{20}H_{32}$

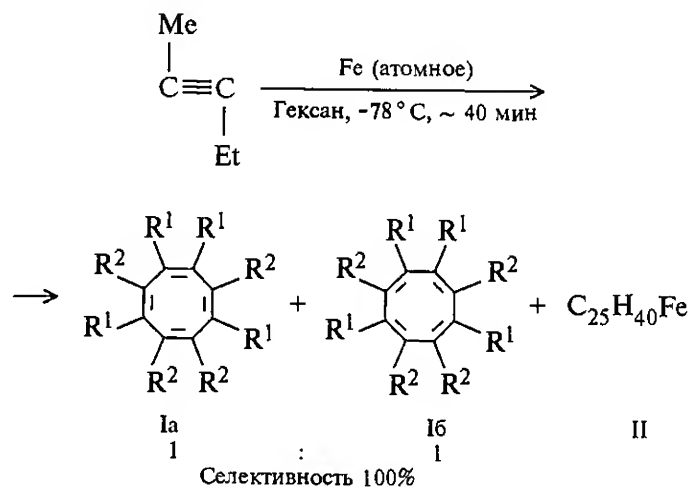
$M = 272,4728$

$R^1 = Me, R^2 = Et$

Жидкость при комнатной температуре; затвердевает при охлаждении около 10–15 °C.

Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $\delta$ , м. д.,  $C_6D_6$ , TMS, 73 °C): 13–25 ( $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ); 130–140 ( $-C=$ ).

#### Получение [1]



$R^1 = Me, R^2 = Et$

При температуре жидкого азота соконденсируют 0,62 г (11,1 ммоль) атомного железа, 10 г (0,147 моль) пентина-2 и 45 г гексана (растворитель) до получения красно-коричневого окрашивания замороженной матрицы по указанной ниже методике [3].

Металл испаряют с металлической ленты, которую нагревают за счет омического сопротивления в закрытом вращающемся барабане конической формы при 12 В и 50 А в условиях высокого вакуума ( $10^{-5}$  мм рт. ст.) [1]. Затем соконденсируют с алкинами (лигандами) в углеводородных растворителях на стенках реакционного сосуда при температуре жидкого азота. По завершении испарения металла (~40 мин) охлаждающую баню удаляют и дают температуре в реакционном сосуда подняться до комнатной в условиях статического вакуума. По мере нагревания металл-лигандная матрица, замороженная на стенках реакционного сосуда, меняет свою окраску.

Затем давление в реакционном сосуда нормализуют, пропуская азот, после чего реакционную массу переносят в рабочую колбу, также заполненную азотом. По мере нагревания в колбе образуется коричнево-черный раствор, который становится полутвердым при стоянии. После экстракции абсолютным деаэрированным бензолом, а также фильтрования полученных экстрактов получают коричневый раствор. Растворитель удаляют в вакууме. (Все манипуляции выполняют в токе инертного газа!) Остаток подвергают молекулярной дистилляции при 50 °C/ $10^{-2}$  мм рт. ст.

Получают бледно-желтую жидкость, которая становится красной по мере концентрирования комплекса железа. Для удаления всех летучих продуктов увеличивают температуру до 70 °C. Разделение образующихся углеводородов и железосодержащих продуктов осуществляют с помощью колоночной хроматографии на алюминии. Для элюирования олигомера в качестве растворителя используют пентан. Получают целевой 0,45 г 1,2,4,7-тетраметил-3,5,6,8-тетраэтилциклооктатетраена-1,3,5,7 в виде двух изомеров Ia и Ib со сдвинутыми двойными связями в эквимольном соотношении, согласно данным  $^1H$  и  $^{13}C$  ЯМР-спектроскопий [2].

Диэтиловым эфиром вымывают жидкий винно-красный комплекс железа (0,66 мг = 1,63% на моль испарившегося Fe; Т. пл. 5–10 °C; Т. кип. 55 °C/ $10^{-2}$  мм рт. ст. [2];  $C_{25}H_{40}Fe$ ).

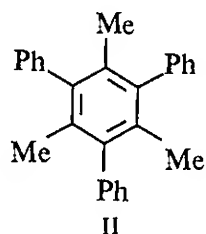
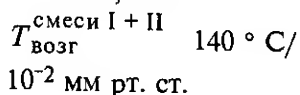
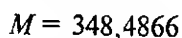
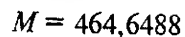
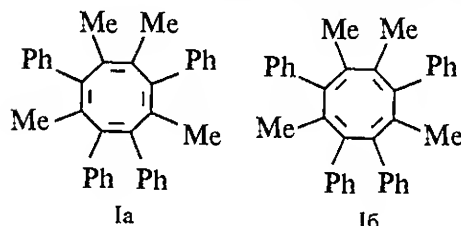
#### Литература

1. Simons L.H., Lagowsky J.J./J. Organomet. Chem. 1983. V. 249. № 1. P. 195.
2. Simons L.H., Lagowsky J.J./Fundamental Research in Homogeneous Catalysis/Ed. by Y. Ishii and M. Tsutsui. New York and London: Plenum Press, 1978. V. 2. P. 73–80.
3. Graves V., Lagowsky J.J./Inorg. Chem. 1976. V. 15. № 3. P. 577.

1,2,4,7-ТЕТРАМЕТИЛ-3,5,6,8-ТЕТРАФЕНИЛЦИКЛООКТАТЕТРАЕН-1,3,5,7  
(Ia)

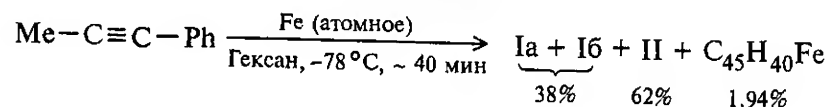
1,2,4,7-ТЕТРАМЕТИЛ-3,5,6,8-ТЕТРАФЕНИЛЦИКЛООКТАТЕТРАЕН-2,4,6,8  
(I6)

1,3,5-ТРИМЕТИЛ-2,4,6-ТРИФЕНИЛБЕНЗОЛ (II)



Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (I+II,  $\delta$ , м. д.,  $\text{CDCl}_3$ , TMC, 60 МГц): 1,18 ( $\text{CH}_3$ , тетрамер); 2,1 ( $\text{CH}_3$ , тример); 7,0–7,5 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ).  
Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (I+II,  $\delta$ , м. д.,  $\text{CDCl}_3$ , TMC): 18 ( $\text{CH}_3$ , тетрамер); 19,3 ( $\text{CH}_3$ , тример); 131–143 ( $-\text{CH}=$ , тетрамер) [1].

Получение



В 50 г гексана соконденсируют 0,43 г (7,7 ммоль) атомного железа и 5,8 г (0,05 моль) метилфенилацетилена при температуре жидкого азота на замороженных стенках реакционного сосуда. Испарение металла с металлической ленты, а также последующие операции вплоть до перенесения реакционной массы в рабочую колбу, заполненную азотом, те же, что и в предыдущей методике [2] (см. 1,2,4,7-Тетраметил-3,5,6,8-тетраэтилциклооктатетраен-1,3,5,7,  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$ ,  $[\text{C}_8]$ ).

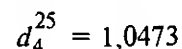
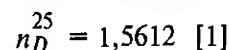
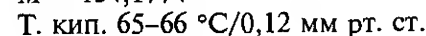
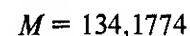
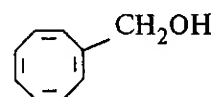
По мере нагревания в колбе образуется темно-коричневая жидкость. Экстракция смесью эфира с гексаном и последующее удаление растворителя в вакууме приводят к образованию темного твердого вещества, которое при возгонке при

$140^\circ\text{C}/10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$  дает 0,73 г белого олигомерного продукта. Анализ олигомерного продукта с помощью  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии указывает на присутствие трех продуктов: изомеров Ia и I6 в эквимольном соотношении и 1,3,5-триметил-2,4,6-трифенилбензола (II). Соотношение тримера к циклическому тетрамеру – 5:3 (62 и 38% соответственно). Возгонкой при  $170^\circ\text{C}/10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$  получают 0,96 мг = 1,94% твердого красно-оранжевого комплекса железа ( $\text{C}_{45}\text{H}_{40}\text{Fe}$ , Т. пл.  $140\text{--}150^\circ\text{C}$ ).

Литература

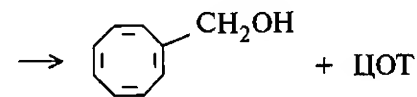
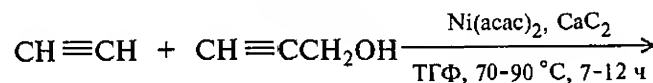
1. Simons L.H., Lagowsky J.J.//J. Organomet. Chem. 1983. V. 249. № 1. P. 195.
2. Grauves V., Lagowsky J.J.//Inorg. Chem. 1976. V. 15. № 3. P. 577.

ГИДРОКСИМЕТИЛЦИКЛООКТАТЕТРАЕН-1,3,5,7  
[ЦИКЛООКТАТЕТРАЕН-1,3,5,7-ИЛМЕТАНОЛ]



Желтая жидкость.

Получение [1, 2]



17%

В стальной вращающийся однолитровый автоклав, предназначенный для работы под давлением, предварительно охлажденный сухим льдом, помещают 200–250 г абсолютного тетрагидрофурана, 20 г свежеперегнанного пропаргилового спирта (Т. кип.  $45\text{--}48^\circ\text{C}/32 \text{ мм рт. ст.}$ ,  $n_D^{25} = 1,4290$ ), 10 г  $\text{Ni(acac)}_2$  и 20 г порошкообразного  $\text{CaC}_2$ . Воздух в системе вытесняют ацетиленом. Смесь перемешивают и нагревают при температуре  $70\text{--}$

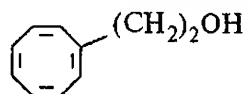
90 °С от 7 до 12 ч при давлении 300–150 psi (20,4–10,2 атм), установленном периодическим поддавливанием ацетилена через небольшие интервалы времени [абсорбция  $C_2H_2$  составляет 950 psi (64,6 атм)].

По окончании реакции смесь перегоняют с водяным паром, отбирая погон объемом 4 л для отделения летучих продуктов от водонерастворимого остатка. Последний отделяют фильтрованием и экстрагируют в аппарате Сокслета 24 ч бензолом с небольшим количеством гидрохинона. Органический слой дистиллята отделяют, водный слой экстрагируют несколько раз бензолом. Объединенные органический слой дистиллята и бензольные экстракты перегоняют на приборе с дефлегматором при пониженном давлении для отделения ТГФ, бензола, ЦОТ. Полумикроперегонкой остатка при пониженном давлении выделяют целевой продукт (9,9 г = 21%; Т. кип. 66–72 °С/0,5 мм рт. ст.,  $n_D^{25} = 1,5602 \pm 1,5620$ ). Очистку проводят хроматографированием на силикагеле (28–200 меш, колонка 100×2,1 см), для чего спирт (сырой продукт) адсорбируют на носителе, остальные углеводороды вымывают пентаном. Затем целевой спирт элюируют смесью эфир:пентан = 1:9 (3 л). Элюент концентрируют, полумикроперегонкой остатка получают чистый целевой продукт (8,1 г, выход 17%).

#### Литература

1. Cope A.C., Rugen D.F. // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 13. P. 3215.
2. Cope A.C., Campbell H.C. // Ibid. 1951. V. 73. № 7. P. 3536; 1952. V. 74. № 1. P. 179.
3. Fray G.I., Saxton R.G. The Chemistry of Cyclooctatetraene and Its Derivatives. London – New York – Melbourne: Cambridge University Press, 1978. 492 p.

#### (2-ГИДРОКСИЭТИЛ)ЦИКЛООКТАТЕТРАЕН-1,3,5,7 [ЦИКЛООКТАТЕТРАЕН-1,3,5,7-ИЛ-β-ЭТАНОЛ]



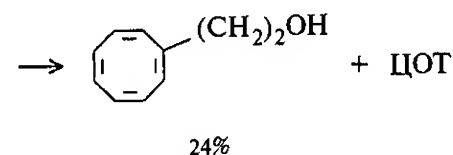
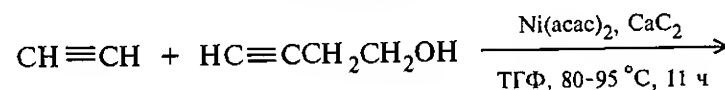
$$M = 148,2042$$

$$T. \text{ кип. } 77-78 \text{ } ^\circ\text{C}/0,2 \text{ мм рт. ст.}$$

$$n_D^{25} = 1,5480 \text{ [1]}$$

$$d_4^{25} = 1,0213$$

#### Получение [1, 2]



В стальной однолитровый вращающийся автоклав, предназначенный для работы под давлением, предварительно охлажденный сухим льдом, помещают 200–250 г абсолютного тетрагидрофурана, 15 г свежеперегнанного бутин-3-ола-1, 10 г  $Ni(acac)_2$  и 20 г порошкообразного  $CaC_2$ . Воздух из системы вытесняют ацетиленом, смесь перемешивают и нагревают при 80–95 °С и давлении 300–150 psi (20,4–10,2 атм), установленном периодическим поддавливанием ацетилена через небольшие интервалы времени. За 11 ч наблюдают увеличение в массе на 178 г [абсорбция  $C_2H_2$  составляет 1200 psi (81,6 атм)].

По окончании реакции смесь перегоняют с водяным паром, отбирая погон объемом 4 л, для отделения летучих продуктов от водонерастворимого остатка. Органический слой дистиллята отделяют, водный слой экстрагируют несколько раз бензолом. Объединенные органический слой и бензольные экстракты перегоняют на приборе с дефлегматором при пониженном давлении для отделения тетрагидрофурана, бензола, циклооктатетраена (69 г). Полумикроперегонкой остатка при пониженном давлении выделяют 12 г целевого продукта (Т. кип. 63–75 °С/0,55 мм рт. ст.).

Очистку проводят хроматографированием на силикагеле (28–200 меш, колонка 100×2,1 см), для чего спирт адсорбируют на носителе, остальные углеводороды вымывают пентаном. Целевой спирт элюируют смесью эфир:пентан = 2:98 (3 л). Элюент концентрируют, фракционированием остатка получают чистый гидроксипропилциклооктатетраен-1,3,5,7 (8,1 г, 24%, Т. кип. 75–78 °С/0,22 мм рт. ст.,  $n_D^{25} = 1,5448-1,5480$ ).

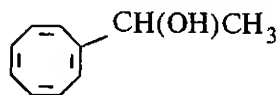
Аналитически чистый образец готовят, растворяя полученный целевой продукт в фосфорной кислоте, затем многократно экстрагируют эфиром, нейтрализуют 10%-м  $NaOH$ , охлаждают, затем перегоняют; очистка эффективная, хотя потери составляют ~50% из-за полимеризации продукта; довольно чистые об-

разцы получают экстракцией сырого спирта 20%-м (масс.) водным  $\text{AgNO}_3$  с последующей регенерацией спирта из водного раствора в виде нитратного комплекса серебра и обработкой избытком концентрированного  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

#### Литература

1. Cope A.C., Rugen D.F.//J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 13. P. 3215.
2. Cope A.C., Campbell H.C.//Ibid. 1952. V. 74. № 1. P. 179.
3. Fray G.I., Saxton R.G. The Chemistry of Cyclooctatetraene and Its Derivatives. London - New York - Melbourne: Cambridge University Press, 1978. 492 p.

#### (1-ГИДРОКСИЭТИЛ)ЦИКЛООКТАТЕТРАЕН-1,3,5,7 [ЦИКЛООКТАТЕТРАЕН-1,3,5,7-ИЛМЕТИЛКАРБИНОЛ]



$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$

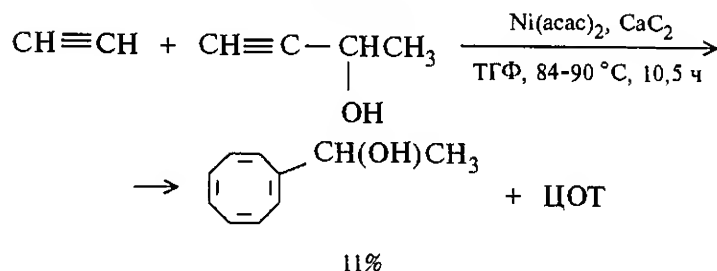
$M = 148,2042$

Т. кип.  $70^\circ\text{C}/0,4$  мм рт. ст.

$n_D^{25} = 1,5460$  [1]

$d_4^{25} = 1,0385$

#### Получение [1]



В стальной однолитровый вращающийся автоклав, предназначенный для работы под давлением, предварительно охлажденный сухим льдом, помещают 200–250 г абсолютного тетрагидрофурана, 20 г бутин-3-ола-2, 10 г  $\text{Ni(acac)}_2$  и 20 г порошкообразного  $\text{CaC}_2$ . Воздух из системы вытесняют ацетиленом, смесь перемешивают и нагревают при  $84-90^\circ\text{C}$  и давлении 300–150 psi (20,4–10,2 атм), установленном периодическим под давлением ацетилена через небольшие интервалы времени. За 10,5 ч наблюдают увеличение в массе на 102 г [абсорбция  $\text{C}_2\text{H}_2$  составляет 1080 psi (73,4 атм)].

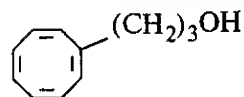
По окончании реакции смесь перегоняют с водяным паром, отбирая погон объемом 4 л, для отделения летучих продуктов от водонерастворимого остатка. Органический слой дистиллята отделяют, водный слой экстрагируют несколько раз бензолом. Объединенные органический слой и бензольные экстракты перегоняют в приборе с дефлегматором при пониженном давлении для отделения тетрагидрофурана, бензола и ЦОТ. Последний выделяют в количестве 36 г.

Полумикроперегонкой остатка при пониженном давлении выделяют целевой спирт. Очистку проводят хроматографированием на силикагеле (28–200 меш, колонка  $100 \times 2,1$  см), для чего спирт адсорбируют на носителе, остальные углеводороды вымывают пентаном. Целевой спирт [4,56 г, 11%, Т. кип.  $80-85^\circ\text{C}/0,9$  мм рт. ст.,  $n_D^{25} = 1,5455-1,5472$ ] с силикагеля элюируют эфиром. Аналитически чистый образец получают перегонкой.

#### Литература

1. Cope A.C., Pike R.M.//J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 13. P. 3220.
- Cope A.C., Rugen D.F.//Ibid. P. 3215.
- Cope A.C., Campbell H.C.//Ibid. 1952. V. 74. № 1. P. 179.
2. Fray G.I., Saxton R.G. The Chemistry of Cyclooctatetraene and Its Derivatives. London - New York - Melbourne: Cambridge University Press, 1978. 492 p.

#### (3-ГИДРОКСИПРОПИЛ)ЦИКЛООКТАТЕТРАЕН-1,3,5,7 [ЦИКЛООКТАТЕТРАЕН-1,3,5,7-ИЛ-γ-н-ПРОПАНОЛ]



$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$

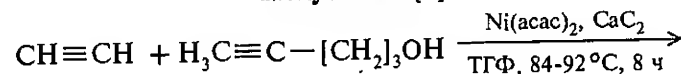
$M = 162,231$

Т. кип.  $91-91,5^\circ\text{C}/0,15$  мм рт. ст.

$n_D^{25} = 1,5426$  [1]

$d_4^{25} = 1,0244$

#### Получение [1]



→ Целевой продукт  
8%

В стальной однолитровый вращающийся автоклав, предназначенный для работы под давлением, предварительно охлажденный

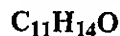
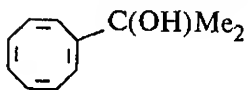
денный сухим льдом, помещают 200–250 г абсолютного тетрагидрофурана, 20 г пентин-4-ола-1\*, 10 г  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  и 20 г порошкообразного  $\text{CaC}_2$ . Воздух из системы вытесняют ацетиленом, смесь перемешивают и нагревают при 84–92 °С и давлении 300–150 psi (20,4–10,2 атм), установленном периодическим под давлением ацетилена через небольшие интервалы времени. За 8 ч наблюдают увеличение в массе на 171 г [абсорбция  $\text{C}_2\text{H}_2$  составляет 1200 psi (81,6 атм)].

По окончании реакции смесь перегоняют с водяным паром, отбирая погон объемом 4 л. Органический слой дистиллята отделяют, водный слой экстрагируют несколько раз бензолом. Объединенные органический и бензольные экстракты перегоняют на приборе с дефлегматором при пониженном давлении для отделения тетрагидрофурана, бензола, ЦОТ. Полумикроперегонкой остатка при пониженном давлении с последующим хроматографированием\*\* на силикагеле [28–200 меш, колонка 100×2,1 см, элюент – эфир:пентан = 2:98] выделяют 3,5 г (8%) целевого циклооктатетраен-1,3,5,7-ил-γ-н-пропанола.

#### Литература

1. Cope A.C., Pike R.M.//J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 13. P. 3220.
2. Cope A.C., Rugen D.F.//J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 13. P. 3215.
3. Cope A.C., Campbell H.C.//Ibid. 1952. V. 74. № 1. P. 179.
4. Eglinton G., Jones E.R.H., Whiting M.C.//J. Chem. Soc. 1952. P. 2873.
5. Fray G.I., Saxton R.G. The Chemistry of Cyclooctatetraene and Its Derivatives. London – New York – Melbourne: Cambridge University Press, 1978. 492 p.

#### (1-ГИДРОКСИ-1-МЕТИЛЭТИЛ)ЦИКЛООКТАТЕТРАЕН-1,3,5,7 [ЦИКЛООКТАТЕТРАЕН-1,3,5,7-ИЛДИМЕТИЛКАРБИНОЛ]



$$M = 162,231$$

$$T. \text{ кип. } 74,5\text{--}75,5^\circ\text{C}/1,3 \text{ мм рт. ст.}$$

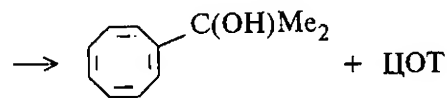
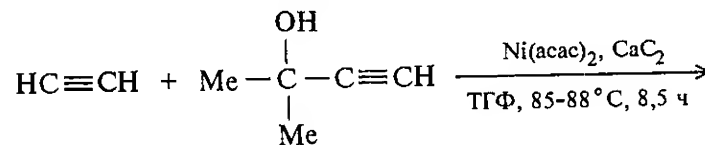
$$n_D^{25} = 1,5370 \quad [1]$$

$$d_4^{25} = 1,1024$$

\* Пентин-4-ол-1 готовят из 120,5 г тетрагидрофурурилхлорида и натрий-амида в жидком аммиаке с выходом 78% (65,5 г, T. кип. 70–71 °С/29 мм рт. ст.,  $n_D^{25} = 1,4343$  [2]).

\*\* Спирт адсорбируют на носителе, остальные углеводороды вымывают пентаном. Затем элюируют спирт.

#### Получение [1]



13%

В стальной однолитровой вращающийся автоклав, предназначенный для работы под давлением, предварительно охлажденный сухим льдом, помещают 200–250 г абсолютного тетрагидрофурана, 20 г 2-метилбутин-3-ола-2, 10 г  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  и 20 г порошкообразного  $\text{CaC}_2$ . Воздух в системе вытесняют ацетиленом, смесь перемешивают и нагревают при 85–88 °С, давлении 300–150 psi (20,4–10,2 атм), установленном периодическим под давлением ацетилена через небольшие интервалы времени. За 8,5 ч наблюдают увеличение массы на 153 г [абсорбция  $\text{C}_2\text{H}_2$  составляет 1030 psi (70 атм)]. По окончании реакции смесь перегоняют с водяным паром, отбирая погон объемом 4 л, для отделения летучих продуктов от водонерастворимого остатка. Органический слой дистиллята отделяют. Водный слой экстрагируют несколько раз бензолом.

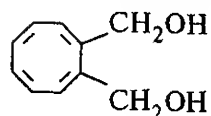
Объединенные органический слой и бензольные экстракты перегоняют в приборе с дефлегматором при пониженном давлении для отделения ТГФ, бензола, циклооктатетраена. Последний выделяют в количестве 37 г. Полумикроперегонкой при пониженном давлении с последующим хроматографированием\* на силикагеле (28–200 меш, колонка 100×2,1 см, элюент – эфир:пентан = 2:98) выделяют 5 г (13%) целевого продукта (T. кип. 73–75,5 °С/0,5 мм рт. ст.,  $n_D^{25} = 1,5370 \div 1,5382$ ). Аналитически чистый образец получают перегонкой.

#### Литература

1. Cope A.C., Pike R.M.//J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 13. P. 3220.
2. Cope A.C., Rugen D.F.//Ibid. P. 3215.
3. Cope A.C., Campbell H.C.//Ibid. 1952. V. 74. № 1. P. 179.
4. Fray G.I., Saxton R.G. The Chemistry of Cyclooctatetraene and Its Derivatives. London – New York – Melbourne: Cambridge University Press, 1978. 492 p.

\* Спирт адсорбируют на носителе, остальные углеводороды вымывают пентаном. Затем элюируют целевой спирт.

# 1,2-ДИ(ГИДРОКСИМЕТИЛ)ЦИКЛООКТАТЕТРАЕН-2,4,6,8



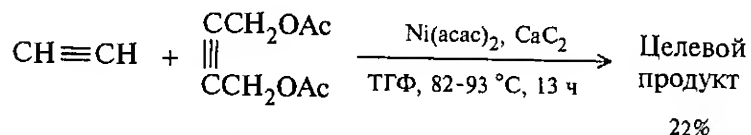
$C_{10}H_{14}O_2$

$M = 166,2194$

$n_D^{25} = 1,5712$  [1]

Гигроскопичное масло.

## Получение [1]



В стальной однолитровый вращающийся автоклав, предназначенный для работы под давлением, предварительно охлажденный сухим льдом, помещают 200–250 г абсолютного тетрагидрофурана, 25 г бутин-2-диол-1,4-ацетата\*, 10 г  $Ni(acac)_2$  и 20 г порошкообразного карбида кальция. Воздух в системе вытесняют ацетиленом, смесь перемешивают и нагревают при 82–93 °C в течение 13 ч, давлении ацетилена 230–235 psi (15,6–16 атм), установленном под давлением ацетилена через определенные промежутки времени [адсорбция  $C_2H_2$  составляет 950 psi (64,6 атм)].

По окончании реакции реакционную массу перегоняют с водяным паром, собирая погон объемом 5 л, из которого выделяют 36,5 г циклооктатетраена. Водный остаток после перегонки с водяным паром фильтруют, а раствор затем непрерывно экстрагируют эфиром (аппарат Сокслета) в течение 4-х дней. Высушенный эфирный раствор испаряют при пониженном давлении, после чего получают сырой диол (светло-коричневое масло, 10,81 г). Последний в бензольном растворе экстрагируют водным 50%-м (по массе)  $AgNO_3$  (50 лх3).

Полученный раствор с нитратом серебра непрерывно экстрагируют эфиром в течение 42 ч (экстракт I)\*\*. Затем к охлажденному раствору серебра добавляют концентрированный гид-

\* Получают с выходом 80% действием на бутин-1-диол-1,4 ацетангидрида в бензоле при температуре кипения; выделяют полумикроперегонкой (Т. кип. 105–106 °C/3 мм рт. ст.,  $n_D^{25} = 1,4519$ –1,4521, Т. пл. 26,0–27,5 °C) (литер. [2]).

Т. кип. 122–123 °C/10 мм рт. ст.,  $n_D^{20} = 1,4611$ , Т. пл. 28 °C).

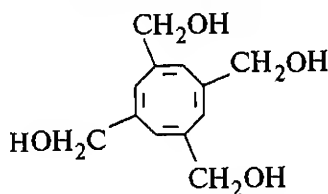
\*\* Экстракт I сушат  $MgSO_4$ , растворитель удаляют при пониженном давлении и получают темное масло; кристаллизуют из смеси бензол-н-гексан.

роксид аммония (100%-й избыток) до растворения осадка. Полученный раствор экстрагируют непрерывно эфиром еще 48 ч (экстракт II). Этот эфирный экстракт сушат  $Na_2SO_4$ , а эфир удаляют при пониженном давлении. Оставшееся желтое масло быстро перегоняют (с коротким дефлегматором или без него) при температуре бани 100 °C, давлении 0,5 мм рт. ст. Получают 5,40 г (22%) целевого продукта. Наряду с ним в реакционной смеси образуются небольшие количества 1,2-ди(гидроксиметил)бензола (Т. пл. 62–64,2 °C).

## Литература

1. Cope A.C., Meili J.E.//J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 89. № 8. P. 1883.
2. Johnson A.W.//J. Chem. Soc. 1946. P. 1009.
3. Fray G.I., Saxton R.G. The Chemistry of Cyclooctatetraene and Its Derivatives. London - New York - Melbourne: Cambridge University Press, 1978. 492 p.

# 1,3,5,7-ТЕТРА(ГИДРОКСИМЕТИЛ)ЦИКЛООКТАТЕТРАЕН-1,3,5,7



$C_{12}H_{16}O_4$

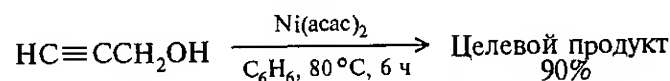
$M = 224,256$

Т. пл. 159–162 °C

Растворяется в воде, спирте, ацетоне, диоксане, ДМФА.

ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ , тонкий слой): 790 (CH), 1650 (C=C), 3200–3400 (OH) [1].

## Получение [1]



К раствору  $Ni(acac)_2$  или смеси с трифенилфосфином в течение 1 ч медленно в токе аргона при температуре кипения растворителя прибавляют исходный пропин-2-ол-1 (условия см. в табл. 26). Затем смесь нагревают 5–6 ч. Образовавшееся темно-коричневое масло промывают бензолом для очистки от катализатора. Полученную смесь продуктов (общий выход до 71%) растворяют в спирте и затем пропускают через хроматографическую колонку с  $Al_2O_3$  (III/IV степень активности). Затем спирт испаряют, оставшийся сиропообразный продукт закристаллизовывается. Получают целевой продукт.

Перекристаллизацией из смеси этанол-диэтиловый эфир = 1:4 получают чистый образец. Термически устойчив до 200 °C в течение 5 ч.

Таблица 26

Параметры реакции каталитической тетрамеризации пропин-2-ола-1

Раствори- тель	Спирт, моль	Ni:P, мол. соотн.	Катализа- тор, моль	T, °C	Время, ч	Общий выход, %	Выход продукта, %
(Без раст- ворителя)	—	без PPh <sub>3</sub>	0,10	110	5	60,0	80,1
Бензол	6	без PPh <sub>3</sub>	0,06	80	6	70,9	89,7
Бензол	6	1:1	0,08	80	6	70,1	50,0
Этанол	1	1:2	0,05	78	5	54,2	40,1

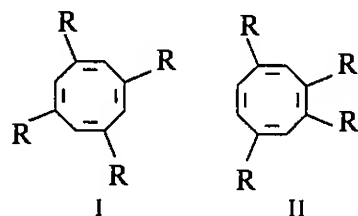
## Литература

1. Шитиков В.К., Колосова Т.Н., Сергеев В.А. и др. // Ж. Орг. химии. 1974. Т. 10. № 5. С. 1007.
2. Fray G.I., Saxton R.G. The Chemistry of Cyclooctatetraene and Its Derivatives. London - New York - Melbourne: Cambridge University Press, 1978. 492 p.

1,3,5,7-ТЕТРАКИС(1-ГИДРОКСИ-1-МЕТИЛЭТИЛ)ЦИКЛООКТАТЕТРАЕН-1,3,5,7 (I)

1,2,4,7-ТЕТРАКИС(1-ГИДРОКСИ-1-МЕТИЛЭТИЛ)ЦИКЛООКТАТЕТРАЕН-1,3,5,7 (II)

1,2,4,6-ТЕТРАКИС(1-ГИДРОКСИ-1-МЕТИЛЭТИЛ)ЦИКЛООКТАТЕТРАЕН-1,3,5,7 (III)

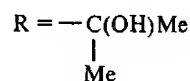
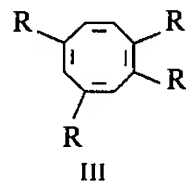


$M = 336,4704$

Т. пл. (I) 225–226 °C

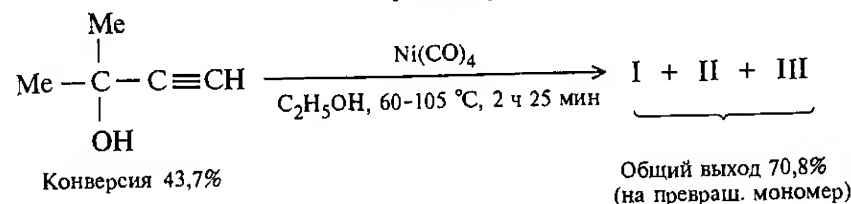
(II) 169,7–170,5 °C

(III) 160,5–163 °C [1]



Кристаллы (I, II и III) белого цвета.

## Получение [1]



В колбу вместимостью 500 мл, снабженную термометром и капельной воронкой, помещают 170 г (2 моль) 2-метилбутин-3-ола-2 и нагревают с обратным холодильником в токе азота. Одновременно в колбу из капельной воронки в течение 25 мин добавляют 10 мл раствора Ni(CO)<sub>4</sub> (0,33 мл, 0,0025 моль) в 95%-м этаноле (реакция начинается при 60–80 °C) и выдерживают реакционную смесь при 90–105 °C в течение 2 ч. По окончании реакции смесь быстро охлаждают, летучие продукты отгоняют при пониженном давлении. Получают 74,5 г твердого вещества. Его экстрагируют 300 мл диэтилового эфира. Образуется 52,6 г кристаллического продукта.

Эту реакцию (1 моль спирта, T. реакции 90–120 °C, в азоте) успешно осуществляют, используя в качестве катализатора (0,001 моль) соединения ряда производных никеля (см. табл. 27). Сырой кристаллический продукт экстрагируют кипящим толуолом. Нерастворившееся вещество кристаллизуют из этанола.

Получают продукт I (кристаллы белого цвета). Продукт, растворившийся в кипящем толуоле, кристаллизуют дважды из смеси вода:этанол = 2:1. Образуется продукт II. Маточный раствор после кристаллизации II упаривают, затем фракционно кристаллизуют

Таблица 27

Параметры тетрамеризации 2-метилбутин-3-ола-2

Катализатор	Время реакции, ч	Конверсия спирта, %	Выход кристал. про- дукта, % (на мономер)
Ni(CO) <sub>4</sub> *	1	68	87
Ni(ПОД) <sub>2</sub> **	24	26	85
Ni(асас) <sub>2</sub>	2	56	71
Ni(CN) <sub>2</sub>	4	67	89
Ni(OEt) <sub>2</sub>	1	87	79
NaBH <sub>4</sub> (M)***	= 4	2	76
NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (M)	= 2	2	55
			60,5

\*0,0025 моль в 95%-м этаноле (10 мл), время добавления к кипящему спирту 20 мин.

\*\*0,001 моль в диэтиловом эфире (200 мл) при температуре кипения.

\*\*\*Температура реакции 80 °C, 95%-й этанол (120 мл); NaBH<sub>4</sub> растворяют в 95%-м этаноле (20 мл), время добавления 7 мин.

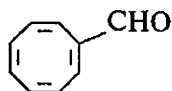


из ацетона. Содержание каждой фракции оценивают с помощью ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии. Получают продукт III. Наряду с указанными продуктами в реакционной смеси образуются небольшие количества 1,2,4- и 1,3,5-трис(1-гидрокси-1-метилэтил)бензолов.

#### Литература

1. Chini P., Palladino N., Santambrogio A.//J. Org. Chem. (C). 1967. № 9. P. 836.
2. Fray G.I., Saxton R.G. The Chemistry of Cyclooctatetraene and Its Derivatives. London - New York - Melbourne: Cambridge University Press, 1978. 492 p.

#### ФОРМИЛЦИКЛООКТАТЕТРАЕН-1,3,5,7 [ЦИКЛООКТАТЕТРАЕН-1,3,5,7-КАРБАЛЬДЕГИД]



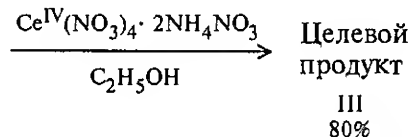
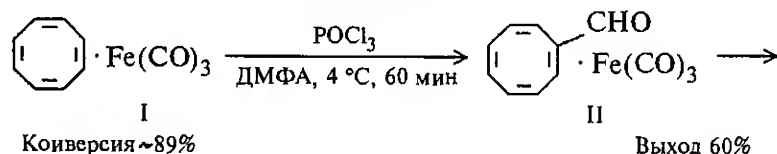
$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$

$M = 132,1616$

Т. кип.  $60^\circ\text{C}/0,05\text{ мм рт. ст.}$  [1]

ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ,  $\text{CCl}_4$ ): 1660 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

#### Получение [1]



В 200 мл диметилформамида в токе сухого азота при перемешивании при  $4^\circ\text{C}$  добавляют 45 мл фосфорилхлорида. Затем в течение 10 мин добавляют 12 г трикарбонил(циклооктатетраен)железа (I) [2] в 80 мл диметилформамида. Полученную смесь перемешивают при указанной температуре 50 мин, после чего выливают в ледяную воду. Водный раствор экстрагируют пентаном (400 мл $\times$ 10). Экстракты промывают водой (100 мл $\times$ 2), сушат  $\text{MgSO}_4$  и упаривают в вакууме.

Полученное вещество красного цвета хроматографируют на оксиде алюминия. В результате элюирования толуолом возвращают 1,3 г исходного продукта I. Элюирование 10%-м раствором этилацетата в толуоле дает 7,2 г промежуточного комплекса

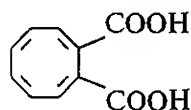
трикарбонил(формилциклооктатетраен)железа (II) [ $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{FeO}_4$ , ИК ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ,  $\text{CCl}_4$ ): 2060, 2000, 1988 (карбонил металла), 1680 ( $\text{C}=\text{O}$ ); Т. пл.  $57-58^\circ\text{C}$ ].

Раствор комплекса II (200 г) в абсолютном этаноле обрабатывают насыщенным раствором  $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$  в абсолютном этаноле до прекращения выделения газа. Затем полученную смесь обрабатывают 200 мл воды, экстрагируют эфиром, после чего экстракты сушат  $\text{MgSO}_4$ . Растворитель отгоняют, получают маслообразный остаток. Последующей перегонкой ( $60^\circ\text{C}/0,05\text{ мм рт. ст.}$ ) в охлаждаемый пальчиковобразный приемник получают 77 мг целевого продукта III.

#### Литература

1. Johnson B.F.G., Lewis J., Randall G.L.P.//J. Chem. Soc. (A). 1971. № 3. P. 422.
2. Manuel T.A., Stone F.G.A.//J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 2. P. 366.
3. Fray G.I., Saxton R.G. The Chemistry of Cyclooctatetraene and Its Derivatives. London - New York - Melbourne: Cambridge University Press, 1978. 492 p.

#### 1,2-ДИКАРБОКСИЦИКЛООКТАТЕТРАЕН-2,4,6,8



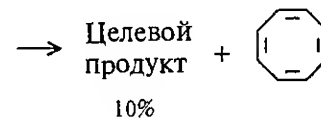
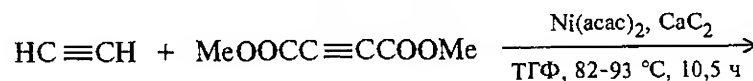
$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$

$M = 192,1708$

Т. пл.  $195-196^\circ\text{C}$  [1]  
(с разложением)

Желтое твердое вещество.

#### Получение [1]



В стальной автоклав емкостью 1 л, предназначенный для работы под давлением и предварительно охлажденный сухим льдом, помещают 200-250 г абсолютного тетрагидрофурана, 25 г диметилацетилендикарбоксилата, 10 г  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  и 20 г порошкообразного карбида кальция. Воздух в системе вытесняют ацетиленом, смесь перемешивают и нагревают при  $82-93^\circ\text{C}$  в течение 10,5 ч при давлении ацетилена 230-235 psi (15,6-16 атм), установленном под давлением ацетилена через определенные проме-

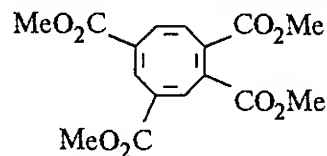
жутки времени [абсорбция поглощенного  $C_2H_2$  составляет 710 psi (48,2 атм)].

По окончании реакции реакцию массу перегоняют с водяным паром, собирая погон объемом 2 л, из которого выделяют 23,0 г циклооктатетраена. Затем в перегонную колбу добавляют 18 г  $Na_2CO_3$  (для пенообразования), 5 г  $KOH$  (для завершения омыления) и нагревают смесь на водяной бане 1 ч. После фильтрования водный раствор подкисляют эфиром (10 мл×10). Высушенный эфирный раствор упаривают при пониженном давлении до получения темного масла. Добавление к последнему ацетонитрила приводит к образованию 3,46 г целевого продукта (Т. пл. 187–194 °С с разложением). Чистый образец получают трехкратной перекристаллизацией из ацетонитрила.

#### Литература

1. Cope A.C., Meili J.E.//J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 89. № 8. P. 1883.
2. Fray G.I., Saxton R.G. The Chemistry of Cyclooctatetraene and Its Derivatives. London – New York – Melbourne: Cambridge University Press, 1978. 492 p.

#### 1,2,4,6-ТЕТРА(КАРБОМЕТОКСИ)ЦИКЛООКТАТЕТРАЕН-1,3,5,7



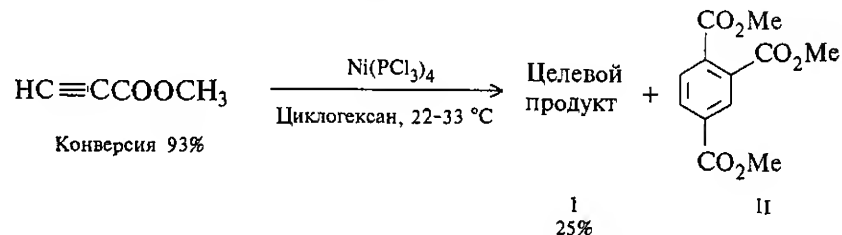
$$M = 336,2976$$

$$T. \text{пл. } 182,5-183^\circ C [1]$$

Пластины кремового цвета.

#### Получение

##### Способ 1 [1]



В колбу, заполненную сухим азотом и снабженную обратным холодильником, термометром, пробкой для работы с помощью шприца и газовыводным патрубком, наливают раствор метилпропиолата (4,53 г, 54 ммоль) в циклогексане и пропускают

сухой азот в течение 20 мин. Затем при перемешивании в токе сухого инертного газа при 22 °С с помощью шприца добавляют раствор 0,0325 г (0,053 ммоль)  $Ni(PCl_3)_4$  [3] в 1 мл циклогексана (общий объем растворителя 60 мл).

После трехминутного индукционного периода в течение 11 мин наблюдают подъем температуры смеси до 33 °С, ИК-анализ свидетельствует о 93%-м превращении исходного мономера\*. Реакционная масса состоит из слегка-желтоватого раствора и вязкого нерастворимого вещества коричневого цвета. Желтый раствор декантируют и фильтруют. Оставшееся вязкое коричневое вещество обрабатывают абсолютным горячим этанолом. При кипячении из раствора осаждаются легкие чешуйчатые кристаллы.

После фильтрования выделяют 1,1 г сырого целевого продукта I. Перекристаллизацией из этанола получают чистый образец. Из желтого раствора после декантации и удаления растворителя при пониженном давлении, а также возвращенного мономера выделяют 1,2,4-трикарбометоксибензол (II) (вязкое желтое масло, Т. кип. 103 °С/0,1 мм рт. ст.).

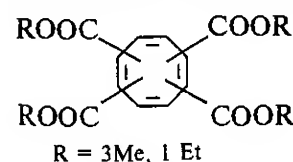
#### Способ 2 [1]

Аналогично из 10 г метилпропиолата получают 6,6 г продуктов реакции: 5,4 г продукта I и 1,1 г продукта II (на превращенный мономер 83 и 17% соответственно).

#### Литература

1. Leto J.R., Leto M.F.//J. Am. Chem. Soc. 1961. V. 83. № 13. P. 2944.
2. Fray G.I., Saxton R.G. The Chemistry of Cyclooctatetraene and Its Derivatives. London – New York – Melbourne: Cambridge University Press, 1978. 492 p.
3. Irwin J.W., Wilkinson G.//Science. 1951. V. 113. P. 742.

#### МОНОКАРБОЭТОКСИТРИКАРБОМЕТОКСИЦИКЛООКТАТЕТРАЕН-1,3,5,7



$$M = 350,3244$$

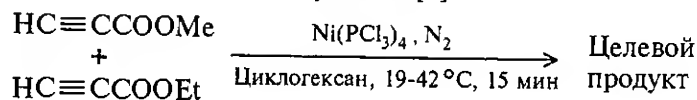
$$T. \text{пл. } 146^\circ C [1]$$

$$R = 3Me, 1 Et$$

Пластины кремового цвета.

\* Из реакционной смеси периодически отбирают алиquotы, следя за скоростью исчезновения в ИК-спектре ацетиленовой полосы ( $2125 \text{ см}^{-1}$ ) исходного пропиолата.

## Получение [1]



Конверсия 89%

В колбу, заполненную сухим азотом, снабженную обратным холодильником, термометром, резиновой пробкой под шприц, а также газовыводным патрубком, помещают раствор метилпропиолата (2,27 г = 27 ммоль) и этилпропиолата (2,65 г = 27 ммоль) в 55 мл циклогексана, после чего пропускают 20 мин через раствор сухой азот. С помощью шприца в колбу при 19 °С добавляют раствор Ni(PCI<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [2] (0,0364 г = 0,06 ммоль) в 1 мл циклогексана.

Через 15 мин температура поднимается до 42 °С, при этом конверсия мономеров, согласно ИК-спектрам, составляет 89% (по исчезновению ацетиленовой полосы 2125 см<sup>-1</sup>). Полученная реакционная масса состоит из желтого раствора и осадка коричневого цвета. Последний отфильтровывают, растворяют в минимальном количестве горячего этанола, из которого осаждают целевой продукт. Точное расположение трех карбометокси- и одной карбоэтоксигрупп не установлено.

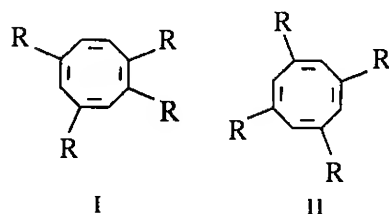
Из фильтрата желтого цвета удаляют растворитель, вязкий темно-оранжевый остаток экстрагируют петролейным эфиром и затем, охлаждая экстракты до -80 °С, осаждают 2 мл канареечно-желтого масла, в котором с помощью масс-спектроскопии идентифицируют все возможные тетрамерные и тримерные продукты.

## Литература

1. Leto J.R., Leto M.F.//J. Am. Chem. Soc. 1961. V. 83. № 13. P. 2944.
2. Irwin J.W., Wilkinson G.//Science. 1951. V. 113. P. 742.
3. Fray G.I., Saxton R.G. The Chemistry of Cyclooctatetraene and Its Derivatives. London - New York - Melbourne: Cambridge University Press, 1978. 492 p.

1,2,4,6-ТЕТРАКАРБОЭТОКСИЦИКЛООКТАТЕТРАЕН-1,3,5,7 (I)

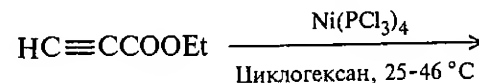
1,3,5,7-ТЕТРАКАРБОЭТОКСИЦИКЛООКТАТЕТРАЕН-1,3,5,7 (II)

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>

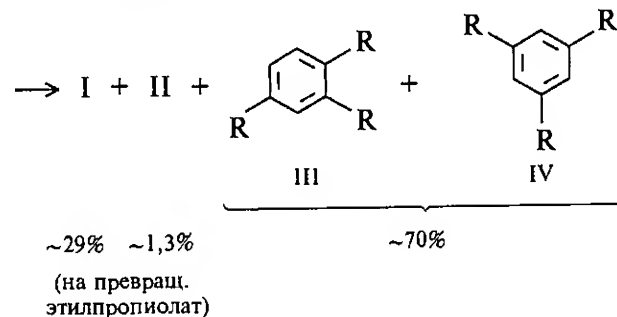
M = 392,4048

Т. пл. (I) 83,5-84 °С  
(желтые кристаллы) [1]Т. пл. (II) 130,5-131 °С  
(светло-желтые иглы)

## Получение [1]



Конверсия 70%



R = COOEt

В колбу, заполненную сухим азотом, снабженную обратным холодильником, термометром, пробкой под шприц, а также газовыводным патрубком, помещают раствор исходного этилпропиолата (21,3 г = 217 ммоль) в циклогексане и продувают сухим азотом в течение 20 мин. Затем при перемешивании в токе сухого инертного газа с помощью шприца добавляют раствор Ni(PCI<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [3] (0,26 г = 0,43 ммоль) в небольшом количестве (-5-10 мл) циклогексана (общий объем растворителя 250 мл). За 5 мин температура смеси поднимается с 25 до 46 °С; ИК-спектры свидетельствуют о 70%-м превращении исходного мономера\*.

Реакционную массу темно-оранжевого цвета фильтруют для удаления продуктов разложения катализатора, а растворитель и не вступивший в реакцию пропиолат удаляют при пониженном давлении\*\*. Красно-коричневый вязкий остаток (15,5 г) растворяют в 50 мл этанола при кипячении с обратным холодильником и затем охлаждают. За 8-10 ч осаждаются большие желтые

\* Из реакционной смеси периодически отбирают аликвоты, следя за скоростью исчезновения ацетиленовой полосы в ИК-спектре (2125 см<sup>-1</sup>) исходного пропиолата.

\*\* Смесь приобретает ярко-желтую окраску, если температура реакции ниже 20 °С. По мере роста температуры до 25 °С цвет раствора меняется на темно-оранжевый. Если при 25 °С мономер не вступает в реакцию, для промотирования последней температуру поднимают кипячением с обратным холодильником.

кристаллы и светло-желтый порошок. Получают два сырых твердых вещества – 4,31 г целевого продукта I и 0,19 г продукта II.

Перекристаллизацией из этанола получают 3,15 г чистого I (желтые кристаллы). Повторной перекристаллизацией из этанола получают 0,12 г чистого II (светло-желтые иглы). Из маточного раствора I и II после удаления спирта выделяют 9,85 г коричневого остатка, который экстрагируют петролейным эфиром несколько раз. Желтые экстракты охлаждают до  $-80^{\circ}\text{C}$  и осаждают желтое вязкое масло (1,2,4-трикарбоэтоксibenзол III, Т. кип.  $176^{\circ}\text{C}/1,5$  мм рт. ст.), из которого при стоянии выпадают 0,1 г белых кристаллов 1,3,5-трикарбоэтоксibenзола (IV, Т. пл.  $135\text{--}136^{\circ}\text{C}$ ).

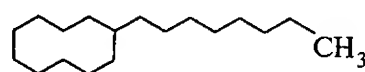
#### Литература

1. *Leto J.R., Leto M.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1961. V. 83. № 13. P. 2944.
2. *Fray G.I., Saxton R.G.* The Chemistry of Cyclooctatetraene and Its Derivatives. London – New York – Melbourne: Cambridge University Press, 1978. 492 p.
3. *Irwin J.W., Wilkinson G.* // Science. 1951. V. 113. P. 742.

### Глава 5

#### ЦИКЛОДЕКАНЫ [C<sub>10</sub>]

##### n-ОКТИЛЦИКЛОДЕКАН



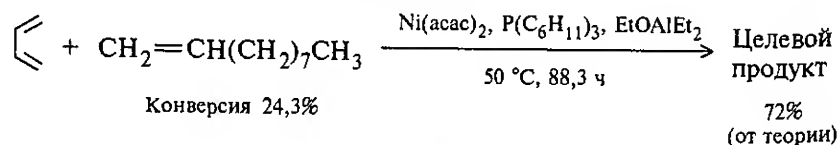
**C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>**

$M = 252,4824$

Т. кип.  $182,5^{\circ}\text{C}/17$  мм рт. ст. [1]

$n_D^{20} = 1,4482$

##### Получение [1]



Смешивают 9,95 г (38,7 ммоль)  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  и 10,85 г (38,7 ммоль)  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  в 111 г децена-1 и 20 г бутадиена и осторожно (по каплям!) восстанавливают 10,05 г (77,4 ммоль) моноэтоксидиэтилалюминия при  $0\text{--}20^{\circ}\text{C}$ . Затем катализатор смеси-

вают с 544 г децена-1, нагревают смесь до  $50^{\circ}\text{C}$  и выдерживают при заданной температуре 88,3 ч, подавая одновременно бутадиен со скоростью 5 г/ч (всего 442 г). Реакцию останавливают, летучие продукты отгоняют при Т. бани<sub>макс</sub>  $100^{\circ}\text{C}$  и давлении  $10^{-4}$  мм рт. ст.

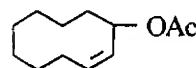
После дистилляции и каталитического восстановления под давлением получают 723 г смеси продуктов: согласно ГХ, 95,3 г (13,2%) ВЦГ, 227,0 г (31,4%) циклооктана, 94,9 г (13,1%) циклододекана, 74,1 г (10,2%) и 63,6 г (8,8%) углеводородов C<sub>16</sub> и C<sub>18</sub>, 88,2 г (12,2%) октадекана, 23,2 г (3,2%) высших олигомеров.

Целевой n-октилциклодекан (5,3% = 38,2 г, ГХ) получают с выходом 72% (от теории), 13,9 г (1,9%) составляют неизвестные углеводороды.

#### Литература

1. *Wilke G., Heimbach P.* Pat. Ger. 1 793770. С. А. 1971. V. 75, 48554j. РЖХим. 1975. Т. 23, Н 139П; Pat. US 3 586727 (1971). С. А. 1971. V. 75, 48554j. РЖХим. 1972. Т. 5, Н 137П.
- Studiengesellschaft Kohle, m. b. H. Appl. Neth. 6613754 (1967). С. А. 1967. V. 67, 73242y.

#### 1-АЦЕТОКСИЦИКЛОДЕЦ-2Z-ЕН (ЦИКЛОДЕЦ-2Z-ЕН-1-ИЛ АЦЕТАТ)



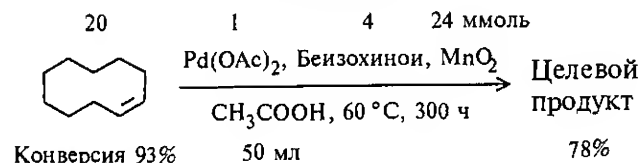
**C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>**

$M = 196,2888$

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.,  $\text{CDCl}_3$ , 200 МГц): 5,90 дт ( $J = 10,5$ ; 5 Гц, 1H, H<sup>3</sup>); 5,53 дт ( $J = 10,5$ ; 5,3 Гц, 1H, H<sup>1</sup>); 5,32 видимый т ( $J = 10,5$  Гц, 1H, H<sup>2</sup>); 2,78–2,55 м (1H, H<sup>4</sup>); 2,12–1,95 м (1H, H<sup>4</sup>); 2,01 с (3H, OAc); 1,90–1,20 м (12H).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м. д.,  $\text{CDCl}_3$ , 100 МГц): 170,29; 133,09; 128,78; 70,33; 33,40; 27,25; 25,23; 25,06; 24,16; 21,39; 20,78; 20,43.

##### Получение [1]



Общую методику окисления олефинов см. 1-Ацетоксипентен-2, C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, [C<sub>5</sub>]. Условия реакции, конверсия субстрата Аллилацетат

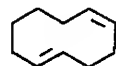
(определена как Аллилацетат + Исходный олефин) оптимизи-

зированы. Выход целевого продукта составляет 2,88 г. Выделение и очистку продукта (98% чистоты) проводят с помощью флеш-хроматографии (капиллярная, элюент – гексан:эфир = 95:5). Конверсия циклодецена составляет 93% (капиллярная ГЖХ).

### Литература

1. Hansson S., Heumann A., Rein T., Akemark B. // J. Org. Chem. 1990. V. 55. № 3. P. 975.

### ЦИКЛОДЕКА-1Z,5E-ДИЕН



$C_{10}H_{16}$

$M = 136,2364$

Т. кип. 22–30 °C/1 мм рт. ст. [1]

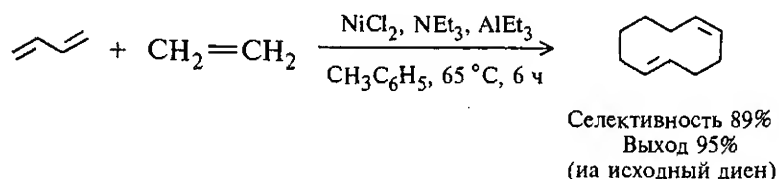
22 °C/0,3 мм рт. ст. [2]

$n_D^{20} = 1,4950$  [1]

1,4954 [2]

### Получение

#### Способ 1 [1]



В стеклянный двугорлый термостатируемый сосуд, снабженный магнитной мешалкой, в токе аргона вносят при перемешивании 5 мл толуола, 0,05 г (0,4 ммоль)  $\text{NiCl}_2$ , 0,5 мл бутадиена, затем 0,20 г (2 ммоль)  $\text{NEt}_3$ . Температуру смеси понижают до 0 °C и добавляют (по каплям!) при постоянном перемешивании 0,44 г (4 ммоль)  $\text{AlEt}_3$ . Катализатор при 0 °C выдерживают 30–45 мин до полного растворения  $\text{NiCl}_2$ . При этом раствор приобретает коричневую окраску.

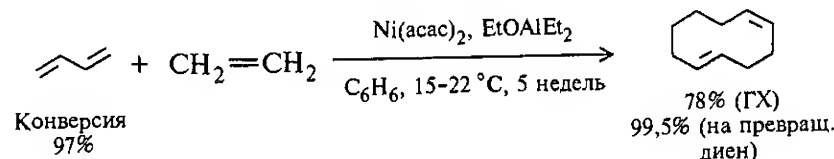
В охлажденный автоклав емкостью 100 мл вносят в токе аргона 20 г (370 ммоль) бутадиена, приготовленный раствор катализатора, затем подают этилен (60 атм). Температуру в автоклаве поднимают до 65 °C и выдерживают 6 ч. По окончании реакции автоклав охлаждают. Реакционную массу переносят в дистилляционную колбу и перегоняют с водяным паром. Органический слой отделяют. Сушат  $\text{MgSO}_4$  или  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Затем перего-

няют на колонке Видмеера. Общий выход продуктов составляет 85% (21,4 г), из них целевой циклодекадиен – 89%. В реакционной массе наряду с ЦД присутствуют также ЦОД (8%) и ЦДТ (3%).

#### Способ 2 [1]

В аналогичных условиях, однако с использованием в качестве лиганда бис(2,7-октадиенил)метиламина  $\text{CH}_3\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{13})_2$  получают с общим выходом 70% целевой ЦД (97%) и ЦОД (3%).

#### Способ 3 [2]

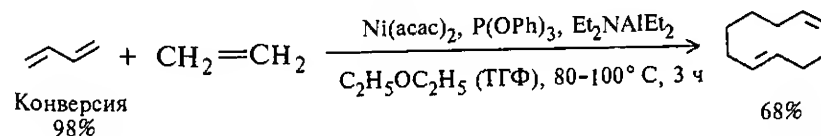


В бензоле в присутствии бутадиена восстанавливают 90 г (0,35 моль)  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  90 граммами (0,69 моль)  $\text{EtOAlEt}_2$ .

Раствор катализатора смешивают с 13 кг бутадиена в автоклаве емкостью 50 л, куда затем подают 25 атм этилена. Автоклав выдерживают при 15–20 °C в течение трех недель. Затем вдавливают еще 10 кг бутадиена. Через 5 недель автоклав эвакуируют. Полученный катализат нейтрализуют 2 M  $\text{HCl}$ . После отделения органическую фазу сушат и перегоняют (90–100 °C/10<sup>-4</sup> мм рт. ст.). Затем легколетучие продукты отделяют перегонкой (Т. бани 35 °C, давление 0,3 мм рт. ст.) на колонке с глубоким охлаждением (для предотвращения изомеризации десятичленного цикла), после чего проводят повторное фракционирование (20 мм рт. ст.).

Получают 29,413 кг продуктов реакции. Согласно ГХ, реакционная масса содержит 116 г (0,4%) ВЦГ, 202 г (0,7%) ЦОД-1Z,5Z, 2980 г (10,5%) дека-1,4E,9-триена; 2115 г (7,4%) ЦДТ-1,5,9 и 800 г (2,8%) высших олигомеров. Целевой продукт составляет 78% (22,2 кг).

#### Способ 4 [3]



В 20 мл абсолютного диэтилового эфира при –5 °C и постоянном перемешивании растворяют 2,56 г  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , 6,28 г  $\text{Et}_2\text{NAlEt}_2$  и 4,32 г бутадиена, затем добавляют 3,1 г трифенилфосфита и перемешивают 1 ч.

Полученный раствор катализатора в токе аргона помещают в автоклав емкостью 2 л, добавляют 120 г бутадиена, вводят этилен под давлением 60 атм и нагревают 3 ч при 80 °С. По завершении реакции к катализату добавляют 5 мл метанола и затем перегоняют с водяным паром. Органический слой отделяют от водного, последний обрабатывают пентаном, вытяжки объединяют с органической фазой, сушат  $\text{MgSO}_4$ , отгоняют пентан и получают 135 г смеси, 68% которой составляет циклодека-1 $Z$ ,5 $E$ -диен и 32% ЦОД-1 $Z$ ,5 $Z$ .

#### Литература

1. Джемилев У.М., Фахретдинов Р.Н., Кошель Г.Н. и др. А. с. № 1129196 СССР (1984). С.А. 1985. V. 103, 5936q. РЖХим. 1985. Т. 10, Н122П. Б.И. 1984. № 46.
2. Heimbach P., Wilke G. // Justus Liebigs Ann. Chem. 1969. Bd. 727. S. 183.
3. Толстиков Г.А., Джемилев У.М., Шаванов С.С. А. с. № 522165 СССР (1976). С. А. 1977. V. 86, 5024w. РЖХим. 1977. Т. 15. Н127П.

#### ЦИКЛОДЕКА-1 $Z$ ,6 $Z$ -ДИЕН



$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$

$M = 136,2364$

Т. кип. 69–69,5 °С/12 мм рт. ст. [1]

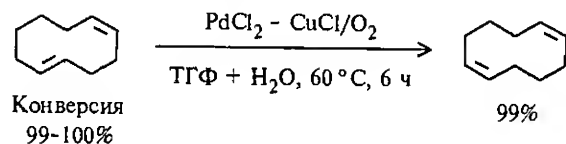
Т. пл. 28,5–29 °С [4]

$n_D^{20} = 1,4990$  [1, 4]

Бесцветная жидкость.

#### Получение

##### Способ 1 [1]

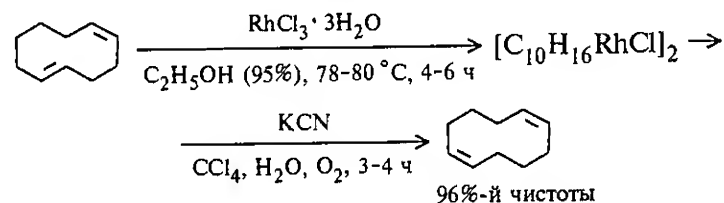


В стеклянный термостатируемый сосуд (силиконовое масло или вода), снабженный магнитной мешалкой и обратным холодильником, а также двумя патрубками для подачи кислорода и его отвода, помещают раствор  $\text{PdCl}_2$  (0,13 г = 0,0007 моль),  $\text{CuCl}$  (0,072 г = 0,0007 моль) в 200 мл водного тетрагидрофурана (180 мл ТГФ + 20 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ). Затем в сосуд приливают циклоде-

ка-1 $Z$ ,5 $E$ -диен. Температуру реакционной смеси поднимают до 60 °С, после чего с помощью стеклянной капиллярной трубки барботируют через реакционную смесь газообразный кислород со скоростью 25 мг/ч (~15 пузырьков/мин) в течение 6 ч\*.

По окончании реакции реакционную смесь охлаждают, затем обрабатывают 10%-м раствором  $\text{HCl}$  для растворения твердого катализатора. Из водного раствора целевой продукт экстрагируют хлороформом (150 мл×3). Экстракты объединяют и пропускают через делительную воронку, заполненную оксидом алюминия. Затем хлороформ отгоняют. Остаток перегоняют в вакууме. Получают 9,9 г (99%) целевого продукта.

##### Способ 2 [2]

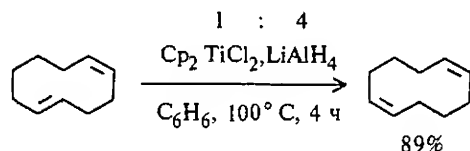


**Приготовление катализатора.** К раствору 1,0 г (0,004 моль) тригидрата трихлорида родия в 40 мл 95%-го этанола добавляют 2 мл (0,01 моль) циклодека-1 $Z$ ,5 $E$ -диена (93% чистоты, Т. кип. 63,0 °С/12 мм рт. ст.,  $n_D^{20} = 1,4955$ ). Раствор нагревают при 78–80 °С в течение 4 ч при перемешивании. Выпадает осадок оранжевого цвета, который промывают 10 мл охлажденного абсолютного этанола, сушат в вакууме (13 мм рт. ст.) над  $\text{CaCl}_2$ . Полученный комплекс перекристаллизовывают из смеси хлороформ– $n$ -гексан. Выход составляет 415 г (Т. разл. 215–220 °С).

К раствору приготовленного комплекса (1 г) в 10 мл  $\text{CCl}_4$  добавляют раствор 1 г цианида калия в 25 мл воды. Смесь перемешивают при 0 °С в течение 3–4 ч. Олефин, содержащийся в фазе тетрахлорида углерода, отделяют от водной фазы и затем сушат  $\text{CaCl}_2$ . Растворитель  $\text{CCl}_4$  удаляют на роторном испарителе при 0 °С. В кубе остается сконденсированный раствор олефина. Анализ (ИК, ЯМР  $^1\text{H}$ ) свидетельствует о присутствии целевого циклодека-1 $Z$ ,6 $Z$ -диена.

\* Скорость подачи кислорода из баллона измеряется с помощью вмонтированного в систему газометра или счетчика пузырьков, заполненного вазелиновым маслом и присоединенного к обратному холодильнику.

Способ 3 [3]

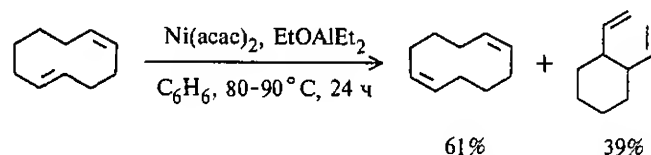


Условия изомеризации см. Циклоокта-1Z,3Z-диен (Способ 3),  $\text{C}_8\text{H}_{12}$ ,  $[\text{C}_8]$ .

После перегонки в вакууме получают ЦД-1Z,6Z (86%), а также ЦД-1Z,3Z (8%) и ЦД-1Z,4Z (1%).

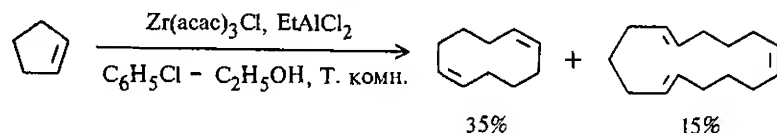
При температуре реакции  $\geq 140^\circ\text{C}$  идет изомеризация всех изомеров ЦД до циклогексанов.

Способ 4 [4]



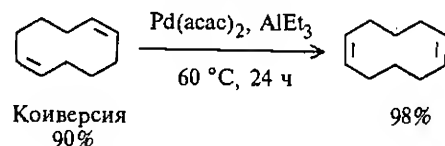
Металлический Ni, полученный из 1 г (3,8 ммоль)  $\text{Ni(acac)}_2$  и 1 г (7,6 ммоль)  $\text{EtOAlEt}_2$  в 10 мл бензола, нагревают 24 ч при  $80-90^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона с 10 г циклодека-1Z,5E-диена. В результате каталитической изомеризации получают 3,9 г дивинилциклогексана и 6,1 г целевого циклодека-1Z,6Z-диена (Т. пл.  $28,5^\circ\text{C}$ ).

Способ 5 [5]



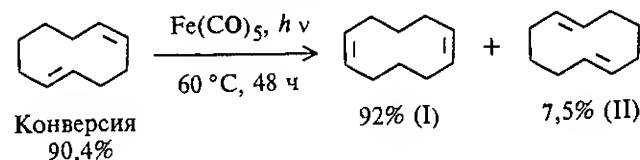
В смеси растворителей  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  – этанол при комнатной температуре в аргоне встряхивают 1,5 моль циклопентена, 3 моль  $\text{Zr(acac)}_3\text{Cl}$  и 0,03 моль  $\text{AlEtCl}_2$ . Получают 35% целевого циклодека-1Z,6Z-диена; 15% составляет циклопентадека-1Z,6E,11E-триен.

Способ 6 [6]



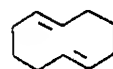
Изомеризацию 10 г циклоокта-1Z,5E-диена проводят в присутствии каталитической системы, состоящей из 1 г  $\text{Pd(acac)}_2$  и  $\text{AlEt}_3$  ( $\text{Pd:Al} = 1:1$ ) при  $60^\circ\text{C}$  в течение 24 ч.

Способ 7 [6]



Раствор 3 мл  $\text{Fe(CO)}_5$  в 400 г циклодека-1Z,5E-диена при  $60^\circ\text{C}$  облучают низковакуумной лампой фирмы Grantzel, Karlsruhe. В результате безвалентной изомеризации получают за 48 ч облучения целевой циклодека-1Z,6Z-диен (I), а также циклодека-1E,6E-диен.

ЦИКЛОДЕКА-1E,6E-ДИЕН (II)



$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$

$M = 136,2364$

Т. кип.  $65^\circ\text{C}/11\text{ мм рт. ст.}$  [6]

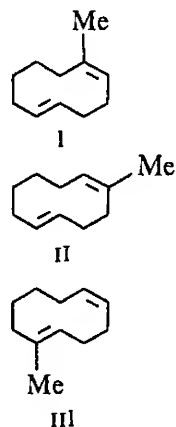
$n_D^{20} = 1,4917$

Выход II составляет 7,5% при конверсии исходного циклодека-1Z,5E-диена 90,4%; 0,4% составляют другие олефины. Выход продукта можно увеличить, если сократить время реакции. За 4 ч при конверсии исходного ЦД-1Z,5E-диена 65,7% получают 13,8% продукта II и 85,9% I; 0,3% составляют другие олефины.

Литература

1. Джемилева Г.А., Одинокоев В.Н., Джемилев У.М. А.с. СССР. № 1097586 (1984). С.А. 1984. V. 101, 191211f.
2. Trebellas J.C., Olechowski J.R., Jonassen H.B., Moore D.W.//J. Organomet. Chem. 1967. V. 9. № 1. P. 153.
3. Trebellas J.C., Olechowski J.R., Jonassen H.B.//Ibid. 1966. V. 6. № 4. P. 412.
4. Mach K., Tureček F., Hanuš V.//Chem. Zvesti. 1982. V. 36. № 2. P. 191.
5. Wilke G., Heimbach P. Pat. US 3 317620. (1967). С. А. 1967. V. 67, 53776x.
6. Beger J., Sasse L., Zimmermann G. Pat. Ger. East 111195 (1975). С. А. 1975. V. 83, 205846r.
7. Heimbach P.//Angew. Chem. 1966. Bd. 78. № 11. S. 604.

1-МЕТИЛЦИКЛОДЕКА-1,2,5-ДИЕН (I)  
2-МЕТИЛЦИКЛОДЕКА-1,2,5-ДИЕН (II)  
6-МЕТИЛЦИКЛОДЕКА-1,2,5-ДИЕН (III)



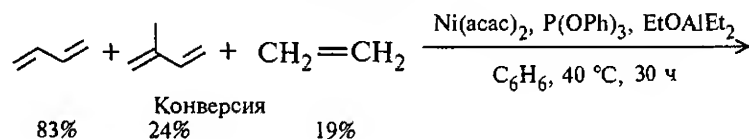
$C_{11}H_{18}$

$M = 150,2632$

Продукты II и III характеризуют в виде шестичленных циклических термических производных IV и V (табл. 29).

ИК-Спектр I ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ , 89,4% чистоты): 970 ( $-CH=CH-$  транс); 1375 ( $-CH_3$ ); 1670 ( $>C=CH-$ ).

Получение [1]



→ Целевой продукт

При хорошем перемешивании в атмосфере аргона в 44,6 г сухого абсолютного бензола растворяют 2,2 г (8,5 ммоль)  $Ni(acac)_2$  и 2,6 г (8,5 ммоль)  $P(C_6H_5O)_3$ . Смесь охлаждают до 0 °C и при перемешивании медленно (по каплям!) добавляют 2,3 г (17,7 ммоль)  $EtOAlEt_2$ . В течение 60–90 мин окраска раствора меняется с зеленой в желтую и до красной. Полученную каталитическую смесь передавливают в автоклав емкостью 500 мл, охлажденный до –10 °C, куда предварительно загружают смесь исходных 103,9 г (1,53 моль) изопрена и 84,0 г (1,55 моль) бутадиена. Затем в автоклав подают при –10 °C 43,0 г (1,53 моль) этилена.

Автоклав герметизируют с помощью закрепленного на крышке автоклава внутреннего термометра, позволяющего осуществлять контроль за температурой внутри автоклава с точностью до  $\pm 1$  °C. Температуру в автоклаве поднимают до 40 °C и выдерживают в течение 30 ч. По окончании реакции автоклав охлаждают до комнатной температуры. Этилен и 1,3-диены стравливают в ловушку, охлаждаемую до –78 °C. Содержимое автоклава переносят в дистилляционную колбу, охлажденную до –20 °C (Внимание! Возможны выброс или вспенивание за счет растворенного катализатора или этилена), в которую предварительно помещают 15,6 г (~3 моль/г ат. Ni) трифенилфосфита для дезактивации катализатора. Отгоняют жидкую часть реакционной смеси при 20 °C и давлении 10–15 мм рт. ст. с последующей разгонкой по фракциям при температурах до 100 °C/10<sup>–4</sup> мм рт. ст. Приемники охлаждают смесью ацетон – сухой лед или жидким азотом. Согласно данным ГХ, реакционная смесь содержит 22,7% монометильных производных циклодека-1,2,5-диена (1-метил-, 2-метил- и 6-метил-ЦД в соотношении 41,0:36,6:22,4), а также 39,4% циклодимеров бутадиена, 15,0% кросс-циклодимеров бутадиена и изопрена, 14,9% циклодека-1,2,5-диена и 4,6% диметильных производных ЦД.

С помощью препаративной ГХ (колонка 2 м, Ø20 мм, Хромосорб Р, Карбовакс CW20М, 110 °C, газ-носитель азот, 1 атм) полученную смесь монометильных производных ЦД обогащают (в сумме) до 96% и выделяют в количестве 21,8 г. Разделение, количественный и качественный анализ осуществляют на основании химических превращений (термическая изомеризация), а также методом масс-, ИК-, ЯМР <sup>1</sup>H-спектроскопии и препаративной ГХ.

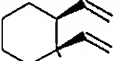
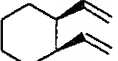
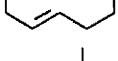
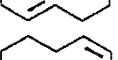

С этой целью 10 мл смеси монометилпроизводных ЦД кипятят в атмосфере аргона при 150 °C в течение 3 ч. После соответствующих химических превращений (см. табл. 28) получают смесь с новым содержанием продуктов, разделение которых осуществляют с помощью препаративной ГХ (условия указаны выше).

Целевой продукт I выделяют в количестве 0,85 г (89,4% чистоты) и характеризуют комбинацией методов масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии. 2-Метил- (II) и 6-метилциклодека-1,2,5-диен (III) характеризуют в виде шестичленных циклических изомерных продуктов – *цис*-1-винил-*цис*-2-изопропенилциклогексана (IV,  $C_{11}H_{18}$ , 0,8 г; 97,1% чистоты,  $n_D^{20} = 1,4778$ ) и *транс*-1-метил-*цис*-1,2-дивинилциклогексана (V,  $C_{11}H_{18}$ , 2,5 г; 99,9% чистоты;  $n_D^{20} = 1,4725$ ), которые вы-



Таблица 28

Изменение состава смеси монометилпроизводных циклодека-1Z,5E-диена после термической изомеризации

До кипячения		После кипячения
Неидентифицированные соединения	1,9%	1,5%
V	 0,1%	→ 58,7%
IV	 2,1%	→ 21,5%
II	 18,6%	→ 17,5%
I	 49,7%	→ 0,8%
III	 27,6%	→ 100,0%

деляют также препаративно, подтверждая таким образом факт каталитического образования указанных изомеров.

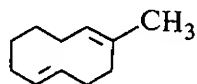
ИК-Спектр (IV,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 1645/910 ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 855 ( $>\text{C}=\text{CH}_2$ ); Спектр ЯМР  $^1\text{H}^*$  ( $\delta$ , м. д.): 5,77 м, 4,94 м, 4,81 м, 4,64 с, 4,50 с, 2,55 м, [1,90 м и 1,63 с и 1,45 м] в соотношении 1:1:1:1:1:1:2.

ИК-Спектр (V,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 1635/995/910 ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ); Спектр ЯМР  $^1\text{H}^*$  ( $\delta$ , м. д.): [6,09 м и 5,68 м], 4,95 м, [1,78 м и 1,46 м], 0,96 с в соотношении 2:4:9:3.

## Литература

1. Buchholz Helmut A. Dissertation. Bochum, Ruhr-Universität. 1971.

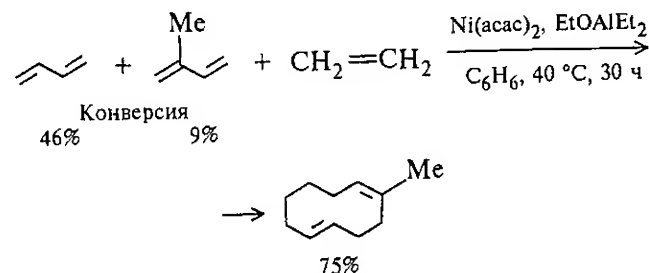
## 2-МЕТИЛЦИКЛОДЕКА-1Z,5E-ДИЕН

 $\text{C}_{11}\text{H}_{18}$  $M = 150,2632$  $n_D^{20} = 1,4925$ 

ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 970 ( $-\text{CH}=\text{CH}-\text{транс}$ ); 1670 ( $>\text{C}=\text{CH}-$ ), 1375 ( $-\text{CH}_3$ ).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}^*$  ( $\delta$ , м. д.): 5,15 м, 1,96 м, [1,64 с и 1,50 м] в соотношении 3:8:7.

## Получение [1]



При хорошем перемешивании в 43,7 г абсолютного бензола в атмосфере аргона растворяют 4,4 г (17,1 ммоль)  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ . Смесь охлаждают до 0 °С и при перемешивании медленно, по каплям, добавляют 4,5 г (34,6 ммоль)  $\text{EtOAlEt}_2$ . В течение 60–90 мин окраска раствора меняется от зеленой в желтую и до красной.

Полученную каталитическую смесь передавливают в автоклав емкостью 500 мл, охлажденный до –10 °С, куда предварительно загружают смесь исходных 102,7 г (1,51 моль) изопрена и 81,5 г (1,51 моль) бутадиена. Затем в автоклав подают 42,0 г (1,50 моль) этилена при –10 °С. Автоклав герметизируют с помощью закрепленного в крышке автоклава внутреннего термометра, позволяющего осуществлять контроль за температурой внутри автоклава с точностью до  $\pm 1$  °С. Температуру в автоклаве поднимают до 40 °С и выдерживают в течение 30 ч.

По окончании реакции автоклав охлаждают до комнатной температуры. Этилен и 1,3-диены стравливают в ловушку, охлаждаемую до –78 °С. Содержимое автоклава переносят в дистилляционную колбу, охлажденную до –20 °С, куда предварительно помещают 15,6 г (~3 моль/моль атомов Ni)  $\text{P}(\text{OPh})_3$  для дезактивации катализатора. (Внимание! Возможны выброс или вспенивание за счет растворенного катализатора или этилена.)

Отгоняют жидкую часть реакционной смеси при комнатной температуре (20 °С) и давлении 10–15 мм рт. ст., после чего проводят ГХ-анализ. Реакционная смесь содержит 20,1% 2-метилциклодека-1Z,5E-диена, а также 17,1% транс-декатриена-1,4,9, 6,9% (выход 25%)  $\Sigma$  метилдекатриенов-1,4,9, 40,0% циклодека-1Z,5E-диена, 6,1% циклодека-1 E,5E,9E-триена, 5,4% метил-ЦДТ, ЦОД и диметил-ЦОД (менее 1% каждый).

Разделение и очистку полученных продуктов осуществляют фракционированием при температурах до 100 °С/10<sup>-4</sup> мм рт. ст. и с помощью препаративной ГХ (колонка 2 м, Ø20 мм, Хромосорб Р, Карбовакс CW20М, 110 °С, газ-носитель азот, 1 атм). Приемники в ходе фракционирования охлаждают смесью аце-

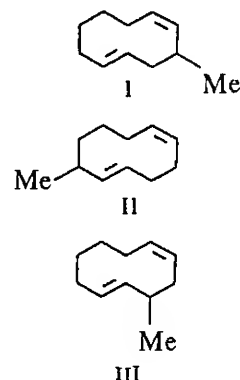
\* Здесь и далее по тексту в ЯМР-Спектрах цифры, набранные курсивом, — химические сдвиги, которые пересчитаны из шкалы  $\tau$  в шкалу  $\delta = 10 - \tau$ .

тон/сухой лед или жидким азотом. Целевого 2-метилциклодека-1Z,5E-диена (I) выделяют 1 г (87,4% чистоты) и характеризуют с помощью методов масс-, ИК- и ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопий.

### Литература

1. Buchholz Helmut A. Dissertation. Bochum, Ruhr-Universität. 1971.

3-МЕТИЛЦИКЛОДЕКА-1Z,5E-ДИЕН (I)  
7-МЕТИЛЦИКЛОДЕКА-1Z,5E-ДИЕН (II)  
4-МЕТИЛЦИКЛОДЕКА-1Z,5E-ДИЕН (III)

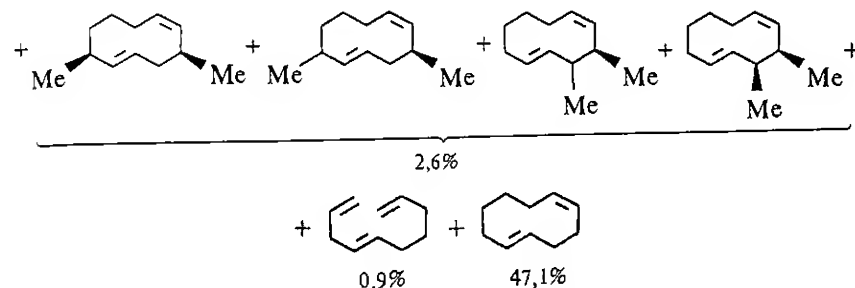
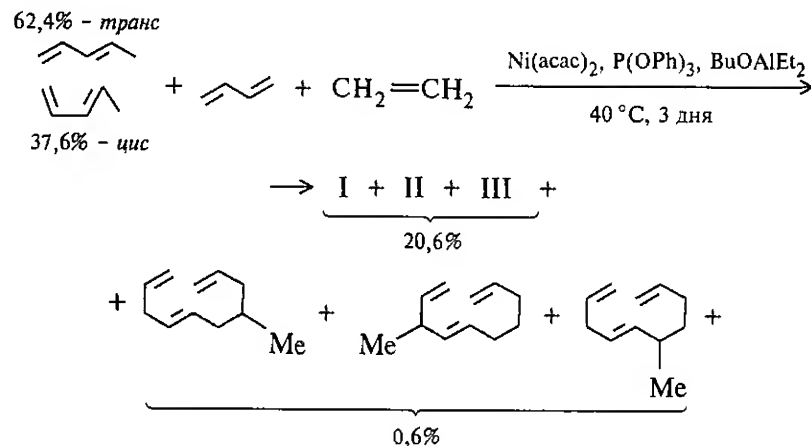


$\text{C}_{11}\text{H}_{18}$

$M = 150,2632$

Продукт I характеризуют в виде изомерного шестичленного циклического термического производного IV (табл. 29).

### Получение [1]



При перемешивании в аргоне растворяют в 493,8 г (7,26 моль) пиперилена (62,4% *транс*- и 37,6% *цис*-изомеров) 21,9 г (85 ммоль)  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  и 26,4 г (85 ммоль) трифенилфосфита. Смесь охлаждают до 0 °C и добавляют 59,2 г (1,1 моль) бутадиена. Затем при перемешивании в аргоне при 0 °C добавляют осторожно (по каплям!) 27,1 г (173 ммоль) бутоксидиэтиламина и перемешивают смесь при 0 °C полчаса и при 20 °C в течение 1–1,5 ч. При этом окраска смеси переходит из зеленой в красную.

После восстановления каталитическую смесь количественно переносят в предварительно охлажденный до –10 °C автоклав емкостью 2 л, снабженный магнитной мешалкой, куда затем впрыскивают (–10 °C) 320 г (11,4 моль) этилена. Автоклав герметизируют с помощью закрепленного на крышке автоклава внутреннего термометра, позволяющего осуществлять контроль за температурой внутри автоклава с точностью до  $\pm 1$  °C.

Термостатирование осуществляют на водяной бане, поддерживая внутреннюю температуру  $40 \pm 1$  °C. В ходе реакции с помощью мембранного насоса в автоклав за 5,5 ч вдавливают дополнительное количество бутадиена, что в среднем за 2 дня составляет 260 г (4,8 моль). Затем смесь в автоклаве выдерживают при комнатной температуре 24 ч.

По окончании реакции автоклав охлаждают до комнатной температуры. Этилен и 1,3-диены стравливают в ловушку, охлаждаемую до –78 °C.

Содержимое автоклава переносят в дистилляционную колбу, охлажденную до –20 °C (Внимание! Возможен выброс или вспенивание за счет растворенного этилена или катализатора), в которую предварительно помещают 15,6 г (~3 моль/моль атомов Ni) трифенилфосфита для дезактивации катализатора. Затем отгоняют жидкую часть реакционной смеси при 20 °C и давлении 10–15 мм рт. ст. (фракция 1, 291,4 г) с последующей разгонкой по фракциям при температурах до 100 °C/10<sup>–4</sup> мм рт. ст.

Приемники охлаждают смесью ацетон – сухой лед или жидким азотом.

Фракция 2 содержит 423,4 г (44 °C/10<sup>-4</sup> мм рт. ст., Т. бани 52 °C)  
 Фракция 3 – 541,9 г (44 °C/10<sup>-4</sup> мм рт. ст., Т. бани 100 °C)  
 Фракция 4 – 59,3 г (44 °C/10<sup>-4</sup> мм рт. ст., Т. бани 110 °C)  
 Фракция 5 – 5,3 г (67 °C/10<sup>-4</sup> мм рт. ст., Т. бани 110 °C)

и 177,4 г остатка (152 г катализатора и 25,4 г илетучих олигомеров).

Согласно ГХ, в реакционной смеси (1012,0 г) содержатся 9,2 г (0,9%) декатриена-1,4,9, 476,8 г (47,1%) ЦД, 6,4 г (0,6%) монометилзамещенных декатриенов-1,4,9, 26,8 г (2,6%) 3,4-диметил- и 3,7-диметилзамещенных изомеров циклодекадиенов, 7,8 г (0,8%) ЦДДТ, 42,5 г (4,2%) высших олигомеров, 10,4 г (1,0%) и 135,2 г (13,4%) димеров пиперилена и бутадиена, 59,5 г (5,9%) смешанных димеров бутадиена и пиперилена, 29,2 г (2,9%) неидентифицированных продуктов и 208,2 г (20,6%) целевых монометилзамещенных продуктов I–III. При этом бутадиен превращается количественно, конверсия пиперилена достигает 37% (182,6 г = 2,68 моль).

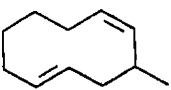
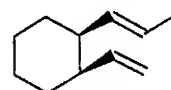
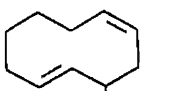
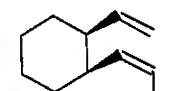
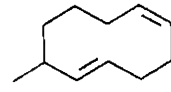
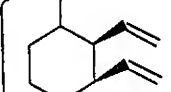
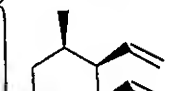
Идентифицируют продукты I–III в виде термических шестичленных изомеров. С этой целью полученную в ходе обработки реакционной массы фракцию 3 фракционируют на колонке Видмера при пониженном давлении (0,3 мм рт. ст.). Получают 81,6 г продукта с Т. кип. 24 °C/0,3 мм рт. ст. Часть этой фракции, содержащую 68,9% целевых продуктов, кипятят в аргоне при 150±1 °C в течение 12 ч. После соответствующих превращений (см. табл. 29) получают смесь с новым содержанием продуктов (содержание монометилзамещенных циклодека-1Z,5E-диена принимают за 100%).

Разделение и идентификацию продуктов изомеризации проводят с помощью препаративной ГХ (колонка 4 м, Ø40 мм, Хромосорб Р, Карбовакс CW20М, 110 °C, газ-носитель азот, 1,4 атм). Из кипяченого продукта выделяют 1,7 г *цис*-1-винил,*цис*-2-(проп-1E-ен-1-ил)циклогексана (IV) [C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>, 96,6% чистоты,  $n_D^{20} = 1,4754$ ] и характеризуют комбинацией методов масс-, ИК- и ЯМР <sup>1</sup>H-спектроскопией.

ИК-Спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 1635/990/910 (–CH=CH<sub>2</sub>); 1665/965 (–CH=CH–*транс*).

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м. д.): 5,71 м; 5,34 м, 4,92 д, 4,79 м, 2,22 м, 1,56 м в соотношении 1:2:1:1:2:11.

Таблица 29  
 Изменение состава смеси после кипячения монометилпроизводных циклодека-1Z,5E-диена

До кипячения		После кипячения	
I	 26,1%	IV	 69,6%
III	 52,2%	V	 8,8%
II	 21,6%	VI	 3,0%
		VII	 18,5%
78,3%		78,4%	
		21,5%	

#### Литература

1. Buchholz H. Dissertation. Bochum, Ruhr-Universität. 1971.
2. Buchholz H., Heimbach P., Hey H.-J. e. a. //Coord. Chem. Rev. 1972, V. 8. № 1–2. P. 129.

#### 8-ФЕНИЛЦИКЛОДЕКА-1Z,5E-ДИЕН

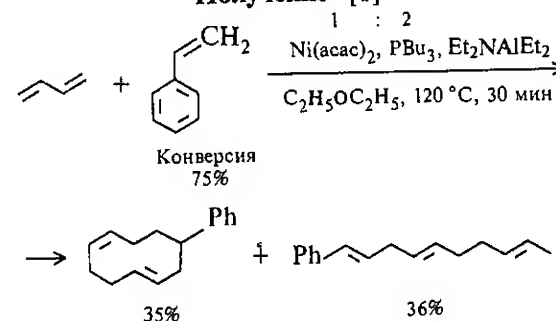
C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>

M = 212,334

Т. кип. 93–94 °C/0,5 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,5574$

#### Получение [1]



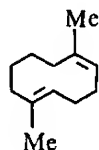
В атмосфере аргона при перемешивании в 10 мл абсолютного диэтилового эфира растворяют 0,05 г (0,2 ммоль)  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , 0,08 г (0,4 ммоль) трибутилфосфина и 1 мл бутадиена. Смесь охлаждают до  $-5^\circ\text{C}$  и при перемешивании в аргоне добавляют 0,16 г (1 ммоль) диэтиламиноалюминийдиэтила. Смесь перемешивают 1 ч при  $-5^\circ\text{C}$ . Полученный раствор катализатора переносят в промытый аргоном автоклав из нержавеющей стали емкостью 100 мл, куда предварительно загружают 16 г (0,15 моль) стирола и 18 г (0,33 моль) бутадиена. Температуру реакционной смеси поднимают до  $120^\circ\text{C}$  в течение 30 мин, после чего автоклав быстро охлаждают. Катализат обрабатывают 2 мл метанола, разбавляют равным объемом гексана и пропускают через слой оксида алюминия.

Вакуумной разгонкой с последующим разделением с помощью препаративной ГЖХ получают 10 г (35%) 8-фенилциклодека-1Z,5E-диена и 10,4 г (36%) изомерных фенилдекатриенов (Т. кип.  $130\text{--}132^\circ\text{C}/0,5$  мм рт. ст.,  $n_D^{20} = 1,5433$ ). Из смеси олигомеров выделяют также 4,8 г (17%) изомерных циклодекатриенов, 0,5 г (~1%) ЦОД, 4 г стирола и 3,3 г (11%) высших олигомеров.

#### Литература

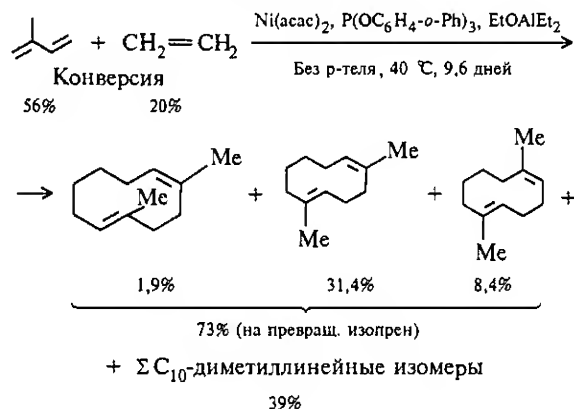
1. Толстиков Г.А., Джемилев У.М., Шаванов С.С., Султанов А.Ш. // Нефтехимия. 1975. Т 15. № 2. С. 259.  
Джемилев У.М. Дисс. на соиск. ... докт. хим. наук. Уфа, ИХ БНЦ УрО РАН. 1977.

#### 1,6-ДИМЕТИЛЦИКЛОДЕКА-1Z,5E-ДИЕН



$$M = 164,29$$

#### Получение [1]



В 165,8 г (2,44 моль) изопрена в атмосфере инертного газа при интенсивном перемешивании при  $0^\circ\text{C}$  растворяют 2,2 г (8,5 ммоль)  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  и три(o-бифенил)фосфита, взятых в соотношении  $\text{Ni}/\text{P} = 1/1$ . Затем медленно (по каплям!) добавляют 2,3 г (17,7 ммоль)  $\text{EtOAlEt}_2$ . Раствор меняет окраску с зеленой через желтую на красную в течение 60–90 мин. Полученный раствор катализатора количественно переаправляют в предварительно вакуумированный охлажденный до  $-10^\circ\text{C}$  автоклав емкостью 200 или 500 мл, куда затем загружают 69 г (2,46 моль) этилена. Автоклав нагревают электрообогревателем при  $40^\circ\text{C}$  с одновременным встряхиванием в течение 9,6 дней. (Контроль за температурой осуществляют внутренним термоэлементом с точностью до  $\pm 1^\circ\text{C}$ .)

По окончании реакции автоклав охлаждают до комнатной температуры. Остаточное количество этилена и изопрена стравливают в ловушку, охлаждаемую до  $-78^\circ\text{C}$ . Реакционную массу из автоклава переносят в дистилляционную колбу, охлажденную предварительно до  $-20^\circ\text{C}$ . (Внимание! Возможно вспенивание или выброс за счет растворенного этилена или катализатора. Последний дезактивируют, добавляя в колбу 3–4 моль  $\text{P}(\text{PhO})_3$  на 1 моль атомов  $\text{Ni}$ .)

Жидкую часть реакционной массы после дезактивации катализатора перегоняют при комнатной температуре (10–15 мм рт. ст.). Затем дистилляцию повторяют при температуре до  $100^\circ\text{C}/10^{-4}$  мм рт. ст. Приемники охлаждают смесью ацетон – сухой лед или жидким азотом. Получают 101,8 г продукта. Из них 41,7% (82,1 г) приходится на  $\Sigma \text{C}_{10}$ -диметилпроизводные циклического строения. Из них целевой 1,6-диметилциклодека-1Z,5E-диен составляет 8,4%. Одновременно получают 39%  $\Sigma \text{C}_{10}$ -диметилпроизводных линейного строения, 15,4% димеров изопрена и 3,8% высших олигомеров.

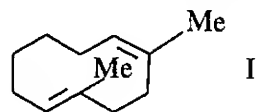
Анализ выделяемых продуктов проводят с помощью ГЖХ, а также методами ИК-, ЯМР  $^1\text{H}$ - и масс-спектрометрий. Выделение продуктов проводят с помощью препаративной ГХ (колонка 4 м,  $\varnothing 40$  мм, Хромосорб Р, Карбовакс CW20М,  $110^\circ\text{C}$ , газ-носитель азот, 1,4 атм). Для этого часть летучих продуктов, объединенных из нескольких опытов, фракционируют на колонке Видмера при пониженном давлении. Получают 95,3 г фракции с Т. кип.  $39\text{--}40^\circ\text{C}/0,2$  мм рт. ст.,  $n_D^{20} = 1,4863$ . 20 мл этой фракции кипятят под аргоном в течение 6 ч ( $150 \pm 1^\circ\text{C}$ ). При этом  $n_D^{20}$  падает до значения 1,4809. 2,5-Диметил- и 2,6-диметилзамещенные изомеры переходят в более устойчивые

циклогексановые производные. 1,6-Диметилциклодека-1Z,5E-диен (практически не изомеризуется) идентифицируют с помощью ГХ по времени удерживания (в случае Метилсиликанола DC 200: индекс Ковача 1268,2; в случае полипропиленгликоля: 1339,1, 50 м колонка, Ø0,25 мм, 100 °C).

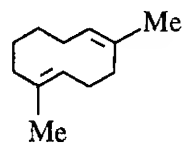
### Литература

1. *Buchholz Helmut A.* Dissertation. Bochum, Ruhr-Universität. 1971.

2,5-ДИМЕТИЛЦИКЛОДЕКА-1Z,5E-ДИЕН (I)  
2,6-ДИМЕТИЛЦИКЛОДЕКА-1Z,5E-ДИЕН (II)



I



II

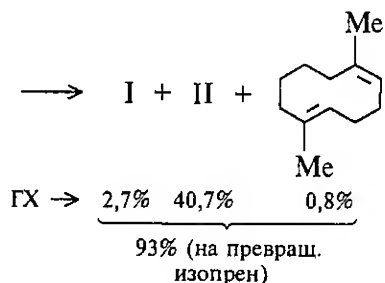
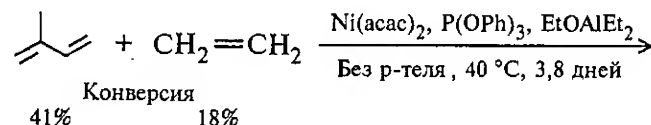
$C_{12}H_{20}$

$M = 164,29$

Продукты I и II характеризуют в виде шестичленных циклических термических изомеров (табл. 30).

### Получение

#### Способ I [1]



В 174,6 г (2,57 моль) изопрена при хорошем перемешивании при 0 °C растворяют 2,2 г (8,5 ммоль)  $\text{Ni(асас)}_2$  и трифенилфосфита, взятых в соотношении  $\text{Ni:P} = 1:1$ . Затем в атмосфере инертного газа медленно прикапывают 2,3 г (17,7 ммоль)  $\text{EtOAlEt}_2$ . Окраска раствора меняется с зеленой через желтую до красной в течение 60–90 мин. Полученный раствор катализатора количественно передавливают в автоклав емкостью 200 или 500 мл, предварительно вакуумированный и охлажденный до –10 °C, куда затем загружают 74 г (2,64 моль) этилена. Автоклав нагревают электронагревателем до 40 °C с одновременным встряхиванием в течение 3,8 ч. (Контроль за температурой осуществляют внутренним термоэлементом с точностью до  $\pm 1$  °C.)

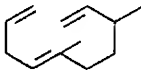
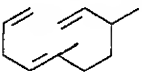
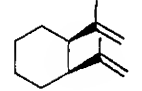
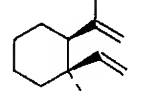
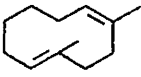
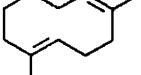
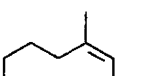
По окончании реакции автоклав охлаждают до комнатной температуры. Стравливают остаточный этилен и изопрен в ловушку, охлаждаемую до –78 °C. Реакционную массу из автоклава переносят в дистилляционную колбу, охлажденную предварительно до –20 °C. (Внимание! Возможны выброс или вспенивание за счет растворенного этилена и катализатора. Последний дезактивируют, добавляя в колбу 3–4 моль  $\text{P(PhO)}_3$  на 1 моль атомов Ni.)

Жидкую часть реакционной массы после дезактивации катализатора перегоняют при комнатной температуре (10–15 мм рт. ст.). Отбор фракций осуществляют при температурах до 100 °C/10<sup>–4</sup> мм рт. ст., охлаждая приемники смесью ацетон – сухой лед или жидким азотом. Получают 85,7 г продукта, в котором наряду с циклическими диметильными производными циклодека-1Z,5E-диена (44,2%) присутствуют 3,4% димеров изопрена, 2,6% высших олигомеров, а также 49,6%  $\Sigma C_{10}$ -диметильных линейных изомерных продуктов. Анализ выделяемых продуктов проводят методом газожидкостной хроматографии.

Выделение 2,5-диметил- и 2,6-диметилциклодека-1Z,5E-диена осуществляют с помощью препаративной ГХ в виде циклогексановых производных IV и V, полученных термической изомеризацией. С этой целью часть летучих продуктов из нескольких опытов фракционируют на колонке Видмера при пониженном давлении. Получают фракцию (95,3 г) с Т. кип. 39–40 °C/0,2 мм рт. ст.,  $n_D^{20} = 1,4863$ . 20 мл этой фракции кипятят под аргоном в течение 6 ч при 150 $\pm$ 1 °C. Согласно ГХ, состав взятой для изомеризации смеси меняется (табл. 30).

Из кипяченого продукта с помощью препаративной ГХ (колонка 4 м, Ø40 мм, Хромосорб Р, Карбовакс CW20М, 110 °C, газ-носитель азот, 1,4 атм) выделяют 1,2-изопропенилцикло-

Таблица 30  
Изменение состава смеси диметилпроизводных циклодека-1Z,5E-диена  
после кипячения

До кипячения	После кипячения
 14,1%	 14,0%
	 6,3% (IV)
	 28,2% (V)
 7,4%	1,3%
 72,8%	45,0%
 5,6%	5,3%

гексан (IV) (изомеризованный 2,5-диметилциклодека-1Z,5E-диен), который характеризуют комбинацией методов масс- и ИК-спектроскопий и ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии.

ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 1645/885 ( $>\text{C}=\text{CH}_2$ ).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. л.): 4,71 с, 2,34 м, 1,68 м в соотношении 4:2:14.

При фракционировании летучих продуктов из нескольких опытов получают 19 г фракции с Т. кип. 100,8 °C/30 мм рт. ст.,  $n_D^{20} = 1,4798$  (колонка 2 м), которая содержит 2,7% 4,9-диметилдекатриена-1,4,9 и 97,2% 1-метил-1-винил-2-изопропенилциклогексана (V) (изомерный 2,6-диметилциклодека-1Z,5E-диен). Последний выделяют с помощью препаративной ГХ и характеризуют комбинацией методов масс- и ИК-спектроскопий и ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии. Кипячением 0,5 мл

\* Здесь и далее по тексту в ЯМР-Спектрах цифры, набранные курсивом, — химические сдвиги, которые пересчитаны из шкалы  $\tau$  в шкалу  $\delta = 10 - \tau$ .

при  $180 \pm 1$  °C продукт V\* в течение 15 ч переводят на 11,4% в исходный 2,6-диметилциклодека-1Z,5E-диен и на 6% — в 1,5-диметилциклодека-1Z,5E-диен, не получающийся каталитически.

\*ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 1640/1000/910 ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 890 ( $>\text{C}=\text{CH}_2$ ), 1375 ( $-\text{CH}_3$ ).  
Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. л.): 6,31 м, [4,97 д и 4,93 д], [4,72 м и 4,64 м], [1,94 м и 1,50 м], 1,01 с в соотношении 1:2:2:12:3.

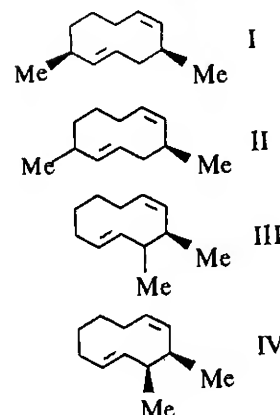
### Литература

1. Buchholz Helmut A. Dissertation. Bochum, Ruhr-Universität. 1971.

цис-3,7-ДИМЕТИЛЦИКЛОДЕКА-1Z,5E-ДИЕН (I)  
цис,траис-3,7-ДИМЕТИЛЦИКЛОДЕКА-1Z,5E-ДИЕН (II)  
цис,траис-3,4-ДИМЕТИЛЦИКЛОДЕКА-1Z,5E-ДИЕН (III)  
цис-3,4-ДИМЕТИЛЦИКЛОДЕКА-1Z,5E-ДИЕН (IV)

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}$

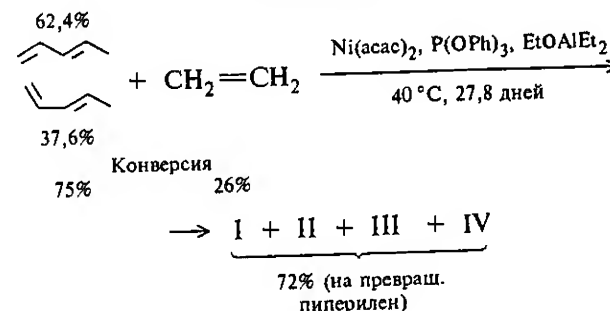
$M = 164,29$



Продукты охарактеризованы в виде шестичленных циклических термических изомеров (табл. 31).

### Получение

Способ 1 [1]

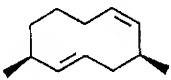
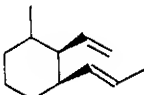
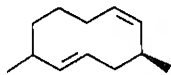
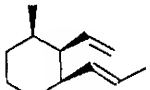
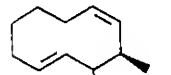
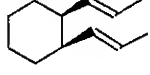
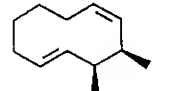
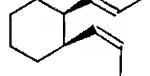


В 168,5 г (2,46 моль) пиперилена (смесь *транс*- и *цис*-изомеров, 62,4 и 37,6% соответственно) при хорошем перемешивании в атмосфере инертного газа при 0 °С растворяют 4,4 г (17,1 ммоль) Ni(асас)<sub>2</sub> и трифенилфосфит, взятые в соотношении Ni:P = 1:1. Затем добавляют медленно (по каплям!) 4,5 г (34,6 ммоль) EtOAlEt<sub>2</sub>. При этом окраска раствора меняется с зеленой через желтую до красной в течение 60–90 мин. Полученный раствор катализатора количественно передавливают в автоклав емкостью 200 или 500 мл, который охлаждают до –10 °С. Затем в автоклав загружают 70,0 г (2,5 моль) этилена. Автоклав нагревают электрообогревателем (с одновременным встряхиванием) до 40 °С в течение 27,8 дней. (Контроль температуры осуществляют внутренним термoeлементом с точностью до ±1 °С.)

По окончании реакции автоклав охлаждают до комнатной температуры. Стравливают остаточный этилен в ловушку, охлаждаемую до –78 °С. Содержимое автоклава переносят в дистилляционную колбу, предварительно охлажденную до –20 °С. (Внимание! Возможны выброс или вспенивание за счет растворенного этилена и катализатора. Последний дезактивируют, добавляя в колбу 3–4 моль P(PhO)<sub>3</sub> на 1 моль атомов Ni.) Жидкую часть реакционной массы после дезактивирования катализатора перегоняют при комнатной температуре и 10–15 мм рт. ст. Отбор фракций проводят при температурах до 100 °С/10<sup>–4</sup> мм рт. ст., охлаждая приемники смесью ацетон – сухой лед или жидким азотом.

Получают 144,8 г продукта. Из них на ΣC<sub>10</sub>-диметилпроизводных приходится 108,7 г. Согласно ГХ, смесь содержит 16,4% димеров, 39,6% *цис*-3,7-диметилциклодека-1*Z*,5*E*-диена (I), 17,2% *цис,транс*-3,7-изомера (II), 8,3% *цис,транс*-3,4-изомера (III), 10% *цис*-3,4-изомера (IV) и 3,3% высших олигомеров. Выделение получаемых продуктов осуществляют в виде шестичленных циклических термических изомеров. С этой целью смесь продуктов перегоняют под уменьшенным давлением на 30-сантиметровой колонке Видмера. Получают 57,2 г фракции с Т. кип. 30 °С/0,2 мм рт. ст. ( $n_D^{20}$  = 1,4857). 20 мл продуктов этой фракции нагревают под аргоном в течение 12 ч при 150±1 °С. При этом  $n_D^{20}$  падает до значения 1,4747. Согласно ГХ, состав взятой для изомеризации смеси меняется (табл. 31).

Таблица 31  
Изменение состава смеси диметилпроизводных циклодека-1*Z*,5*E*-диена после кипячения

До кипячения		После кипячения	
	43,6% (I)		43,5% (V)
	24,2% (II)		25,3% (VI)
	13,6% (III)		13,6% (VII)
	18,5% (IV)		17,5% (VIII)

Из прокипяченного продукта с помощью препаративной ГХ [колонка 2 м, Ø40 мм, Хромсорб Р, Карбовакс CW20М, 100 °С, газ-носитель азот, 0,4 атм] выделяют: 3,4 г *транс*-1-метил-*цис*-2-винил-*цис*-3-(проп-1*E*-ен-1-ил)циклогексана (V) (изомеризованный *цис*-3,7-диметил-ЦД-1,5) [C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>, 98,4%-й чистоты,  $n_D^{20}$  = 1,4725]; 1,3 г *цис*-1-метил-2-винил-3-(проп-1*E*-ен-1-ил)-циклогексана (VI) (изомеризованный *цис,транс*-3,7-диметил-ЦД-1,5) [C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>, 97,9%-й чистоты,  $n_D^{20}$  = 1,4714]; 0,8 г *цис*-1,2-ди(проп-1*E*-ен-1-ил)циклогексана (VII) (изомеризованный *цис,транс*-3,4-диметил-ЦД-1,5) [C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>, 99,0%-й чистоты,  $n_D^{20}$  = 1,4786] и 0,8 г *цис*-1-(проп-1*E*-ен-1-ил)-2-(проп-1*Z*-ен-1-ил)циклогексана (VIII) (изомеризованный *цис*-3,4-диметил-ЦД-1,5) [C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>, 95,9%-й чистоты,  $n_D^{20}$  = 1,4778]. Описанные соединения характеризуют комбинацией методов ИК-, масс- и ЯМР <sup>1</sup>H-спектроскопий.

Изменяя исходные реагенты, их загрузку и время, можно оптимизировать процесс, увеличивая в смеси содержание I и III продуктов.

Продукт V: ИК-Спектр ( $\nu$ , см<sup>–1</sup>, CCl<sub>4</sub>): 1637/995/910 (–CH=CH<sub>2</sub>), 1665/965 (–CH=CH–*транс*). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (8, м. д.): 5,65 м (H<sup>1</sup>); 5,38 м (H<sup>2</sup>);

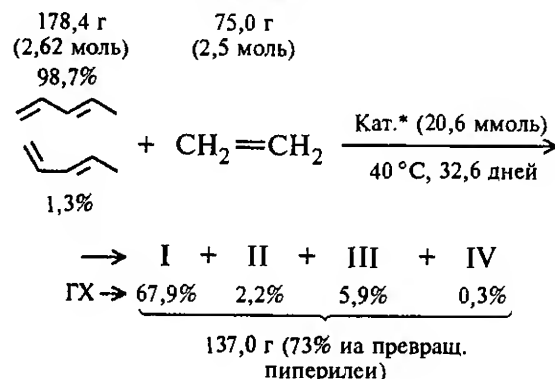
4,97 δ ( $H^3$ ); 4,83 δδ ( $H^4$ ); 2,33 м ( $H^5$ ); 1,81 м ( $H^6$ ); 1,46 м ( $H^7$ ); 1,67 δ ( $H^8$ ); 0,84 δ ( $H^9$ ).

Продукт VI: ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ , в-во): 1635/997/915 ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 1670/995 ( $-\text{CH}=\text{CH-транс}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.): 5,72 м ( $H^1$ ); 5,30 м ( $H^2$ ); 4,95 м ( $H^3$  и  $H^4$ ); 2,12 м ( $H^5$  и  $H^6$ ); 1,37 м ( $H^7$ ); 1,60 δ ( $H^8$ ); 0,80 δ ( $H^9$ ).

Продукт VII: ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ,  $\text{CCl}_4$ ): 1665/965 ( $-\text{CH}=\text{CH-транс}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.,  $\text{CDCl}_3$ ): 5,35 м, 2,55 м, 2,15 м, 1,42 м в соотношении 4:1:1:14.

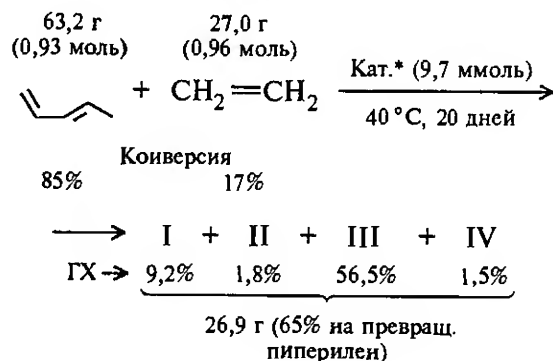
Продукт VIII: ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ,  $\text{CCl}_4$ ): 1665/965 ( $-\text{CH}=\text{CH-транс}$ ), 1650/715 ( $-\text{CH}=\text{CH-цис}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.,  $\text{CDCl}_3$ ): 5,35 м, 2,52 м, 1,38 м в соотношении 4:2:14.

### Способ 2 [1]



Согласно ГХ, 2,3 и 19,3% составляют высшие олигомеры и димеры соответственно. Всего в реакции получают 179,6 г продуктов при конверсии пиперилена 88 и этилена 32%.

### Способ 3 [1]



\* см. Способ 1.

Согласно ГХ, 2,7 и 21,2% составляют высшие олигомеры и димеры соответственно. Всего в реакции получают 39,9 г продуктов.

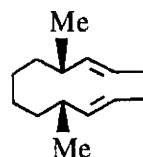
### Литература

1. Buchhölz Helmut A. Dissertation. Bochum, Ruhr-Universität. 1971.
2. Buchhölz H., Heimbach P., Hey H.-J. e. a. // Coord. Chem. Rev. 1972. V. 8. № 1-2. P. 129.

### 7,12-ДИМЕТИЛЦИКЛОДОДЕКА-1Е,5Е-ДИЕН

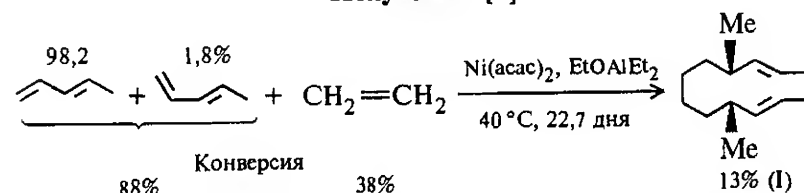
$\text{C}_{14}\text{H}_{24}$

$M = 192,3436$



ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ,  $\text{CCl}_4$ ): 960 ( $-\text{CH}=\text{CH-транс}$ ), 1375 ( $-\text{CH}_3$ ).

### Получение [1]



В 65,1 г (0,95 моль) пиперилена при  $0^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона растворяют 4,4 г (17,1 ммоль)  $\text{Ni(асас)}_2$  и при постоянном перемешивании медленно (по каплям!) добавляют 4,5 г (34,6 ммоль)  $\text{EtOAlEt}_2$ . Окраска раствора меняется от зеленого до красного в течение 60–90 мин. Полученный раствор катализатора количественно передавливают в предварительно вакуумированный и охлажденный до  $-10^\circ\text{C}$  автоклав емкостью 200 или 500 мл, куда затем загружают 27 г (0,96 моль) этилена. Автоклав нагревают (электрообогревателем с одновременным встряхиванием) до  $40^\circ\text{C}$  в течение 22,7 дней. (Контроль температуры осуществляют внутренним термoelementом с точностью до  $\pm 1^\circ\text{C}$ .)

По окончании реакции автоклав охлаждают до комнатной температуры. Стравливают остаточный этилен в ловушку, охлаждаемую до  $-78^\circ\text{C}$ . Реакционную массу из автоклава переносят в дистилляционную колбу, предварительно охлажденную до  $-20^\circ\text{C}$ . (Внимание! Вспенивание или выброс за счет растворенного этилена и катализатора. Последний дезактивируют, добавляя в колбу 3–4 моль  $\text{P(OPh)}_3$  на 1 моль атомов Ni.) Жидкую часть реакционной массы после дезактивации катализатора



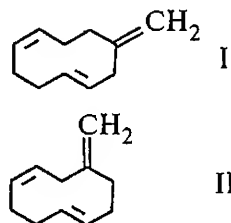
перегоняют при комнатной температуре (10–15 мм рт. ст.). Отбор фракций проводят при повторной перегонке при температурах до 100 °C/10<sup>-4</sup> мм рт. ст. Приемники охлаждают смесью ацетон/сухой лед или жидким азотом. Получают 67,3 г продукта. Из них 13% составляет целевой продукт I. Наряду с ним из реакционной смеси выделяют 42,8 г (64%) C<sub>10</sub>-диметильных циклических производных ЦД-1,5, димеры и триены приперилена (8,6% и 2,8% соответственно), а также 7,7% высших олигомеров. Разделение и очистку продуктов проводят с помощью препаративной ГХ [Embasel, P 4000 (полиэтиленгликоль), колонка 3 м, Ø4 мм, 140 °C, газ-носитель гелий, 100 мл/мин]. Характеризуют комбинацией методов масс-спектрометрии и газовой хроматографии.

#### Литература

1. Buchholz Helmut A. Dissertation. Bochum, Ruhr-Universität. 1971.

#### 8-МЕТИЛЕНЦИКЛОДЕКА-1Z,5E-ДИЕН (I)

#### 9-МЕТИЛЕНЦИКЛОДЕКА-1Z,5E-ДИЕН (II)



$M = 148,2474$

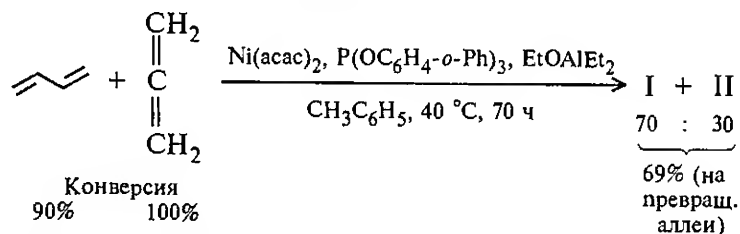
Т. кип. (I + II) 53 °C/1,5 мм рт. ст.

$n_D^{20}$  (I + II) = 1,5081

Т. пл. (I) 3,5–4 °C

$n_D^{20}$  (I) = 1,5088

#### Получение [1]



В стеклянной ампуле емкостью 500 мл в атмосфере аргона растворяют 2,2 г (8,5 ммоль) Ni(acac)<sub>2</sub>, 4,6 г (8,5 ммоль) три(о-бифенил)фосфита в абсолютном толуоле (172,3 г). Затем при хорошем перемешивании при 0 °C добавляют в раствор 2,5 г (19,2 ммоль) моноэтоксидиэтилалюминия. При этом раствор меняет цвет с зеленого в коричневый до красного. Для полного восстановления смесь перемешивают при 0 °C в течение 0,5 ч и

затем 1 ч при комнатной температуре. Приготовленный раствор катализатора в токе аргона переносят в вакуумированный стеклянный автоклав, охлажденный до +10 °C.

В стальной бомбочке готовят смесь бутадиена (270,9 г = 5,01 моль) и аллена (19,9 г = 0,50 моль) в соотношении 10:1. Бомбочку соединяют с автоклавом медным капилляром и перекачивают содержимое в автоклав при сильном перемешивании, повышают температуру до 40 °C, которую поддерживают в течение 70 ч с точностью ±1 °C.

По окончании реакции через вентиль в дне автоклава эвакуируют пробу реакционной смеси в колбу для дистилляции, предварительно охлажденную до -78 °C и емкостью 250 мл. (Для дезактивации катализатора в колбу добавляют трифенилфосфит в соотношении Ni:P = 1:4.) Затем отгоняют жидкую часть при давлении 10<sup>-4</sup> мм рт. ст. (Т. бани 95 °C).

После удаления бутадиена пробу анализируют газохроматографически. Согласно ГХ, в реакционной смеси присутствуют ДВЦБ (19,6%), ВЦГ (1,8%), ЦОД (52%), а также целевые продукты I (13,5%) и II (5,7%), высшие олигомеры (5,5%) и неидентифицированные продукты (1%).

После отбора пробы в дистилляционную колбу эвакуируют основное количество реакционной массы, используя для дезактивации катализатора 7,9 г (25,5 ммоль) трифенилфосфита. Реакционную смесь обрабатывают 200 мл 5 н. HCl и 80 мл 30%-й H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. После кратковременного перемешивания красный цвет смеси переходит в зеленый. В делительной воронке водный слой отделяют от органического, экстрагируют абсолютным бензолом (50 мл×2). Затем органический слой объединяют с бензольными экстрактами и обрабатывают NaHCO<sub>3</sub> (25 мл×3), затем H<sub>2</sub>O (25 мл×3). Сушат Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

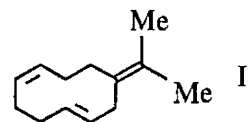
При температуре бани 95 °C (давление 10<sup>-4</sup> мм рт. ст.) отгоняют все жидкие фракции. Получают дистиллят, перегонкой которого выделяют три фракции. Фракция 1: 350,3 г (Т. бани 20 °C/10<sup>-4</sup> мм рт. ст.); фракция 2: 76,3 г (Т. бани 70 °C/10<sup>-4</sup> мм рт. ст.); фракция 3: 14,4 г (Т. бани 190 °C/10<sup>-4</sup> мм рт. ст.). Остаток составляет 9,6 г. Перегонкой на одномоетровой колонке с вращающейся металлической лентой выделяют фракцию с продуктами I и II, обогащенную до 98,7% (Т. кип. смеси 70% (I) + 30%(II) 53 °C/1,5 мм рт. ст.,  $n_D^{20}$  = 1,5081). Полученную смесь кристаллизуют из этанола (3 раза) при -78 °C. Согласно ГХ, выделяют целевой 8-метиленициклодека-1Z,5E-диен (I).

#### Литература

1. Selbeck H. Dissertation. Bochum, Ruhr-Universität. 1972.
2. Heimbach P., Selbeck H., Troxler E. // Angew. Chem. 1971. Bd. 83. № 17/18. S. 731.

8-ИЗОПРОПИЛИДЕНЦИКЛОДЕКА-1Z,5E-ДИЕН (I)

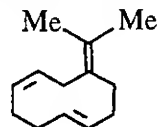
9-ИЗОПРОПИЛИДЕНЦИКЛОДЕКА-1Z,5E-ДИЕН (II)



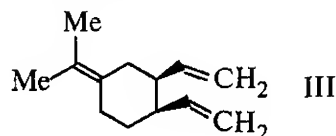
$C_{13}H_{20}$

$M = 176,301$

Выделяют в виде термического изомера III (см. текст).

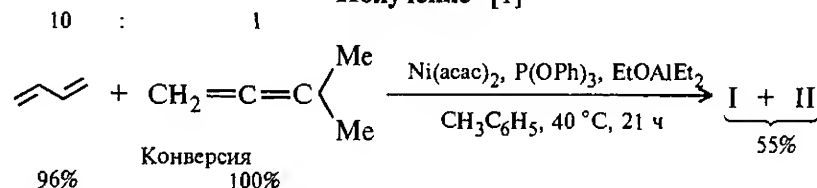


II



III

Получение [1]



В стеклянной ампуле емкостью 500 мл в атмосфере аргона растворяют 4,4 г (17,1 ммоль)  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  и 5,3 г (17,1 ммоль) трифенилфосфита в абсолютном толуоле (129,5 г). Затем при хорошем перемешивании при 0 °C добавляют 5,1 г (39,1 ммоль) моноэтоксидиэтилалюминия. Раствор меняет при этом окраску с зеленой на коричневую и затем на красную. Для полного восстановления каталитическую смесь перемешивают при 0 °C в течение 0,5 ч и затем 1 ч при комнатной температуре.

Приготовленный раствор катализатора в токе аргона переносят в вакуумированный стеклянный автоклав, охлажденный до +10 °C. В стальной бомбочке готовят смесь из 174,1 г (3,22 моль) бутадиена и 20,8 г (0,305 моль) аллена. Из бомбочки содержимое через медный капилляр передавливают в стеклянный автоклав. При сильном перемешивании температуру поднимают до 40 °C, которую поддерживают с точностью до  $\pm 1$  °C в течение 21 ч.

По окончании реакции через вентиль в дне автоклава эвакуируют в дистилляционную колбу емкостью 250 мл, охлажденную до -78 °C, сначала пробу для анализа методом ГХ, а затем остальное содержимое автоклава. (Предварительно в дистилляционную колбу помещают 16,5 г (53,2 ммоль) трифенилфосфита для дезактивации катализатора [ $\text{Ni}:\text{P} = 1:4$ ].)

а) Для анализа из пробы отгоняют жидкую часть при  $10^{-4}$  мм рт. ст. (Т. бани до 95 °C). Затем удаляют бутадиен, охлаждая пробу от 25 °C до -2 °C. Согласно ГХ, в реакционной смеси образуются продукт I (13,4%) и II (1,6%), а также присутствуют ДВЦБ (12,6%), ВЦГ (3,9%), ЦОД (42,7%), изомеры ЦДТ (4,0%) и высшие олигомеры (13,1%). б) После переноса в дистилляционную колбу основную массу реакционной смеси обрабатывают 200 мл 5 М  $\text{HCl}$ , а затем 80 мл 30%-м  $\text{H}_2\text{O}_2$ . После кратковременного перемешивания цвет смеси из красного становится опять зеленым.

В делительной воронке водный слой отделяют от органического, после чего первый экстрагируют сухим бензолом (50 мл $\times$ 2). Полученные экстракты объединяют с органическим слоем и обрабатывают сначала  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (25 мл $\times$ 3), затем водой (25 мл $\times$ 3). Сушат  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . При давлении  $10^{-4}$  мм рт. ст. (Т. бани до 95 °C) отгоняют все жидкие фракции.

Фракция 1: 257,8 г (Т. бани 20 °C/ $10^{-4}$  мм рт. ст.); фракция 2: 46,0 г (Т. бани 95 °C/ $10^{-4}$  мм рт. ст.); фракция 3: 14,0 г (Т. бани 180 °C/ $10^{-4}$  мм рт. ст.); остаток 15,3 г. Целевые продукты I и II выделяют из 2-й фракции в виде изомерного (перегруппировка Коупа) 4-изопропилиден-цис-1,2-дивинилциклодексана (III) (96,8%-й чистоты, ГХ,  $C_{13}H_{20}$ , Т. кип. 94 °C/10 мм рт. ст.,  $n_D^{20} = 1,4946$ ) после кипячения при 150 °C в течение 16 ч с дальнейшей дистилляцией на однометровой колонке с вращающейся металлической лентой.

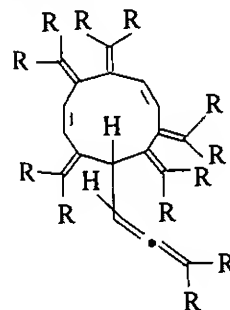
Литература

1. Selbesk H. Dissertation. Bochum: Ruhr-Universität. 1972.
2. Heimbach P., Selbeck H., Troxler E.//Angew. Chem. 1971. Bd. 83. № 17/18. S. 731.

3,4,7,8,10-ПЕНТАКИС(1-МЕТИЛЭТИЛИДЕН)-9-(3-МЕТИЛБУТАДИЕН-1,2-ИЛ-1)ЦИКЛОДЕКА-1Z,5Z-ДИЕН

$C_{30}H_{42}$

$M = 402,6618$

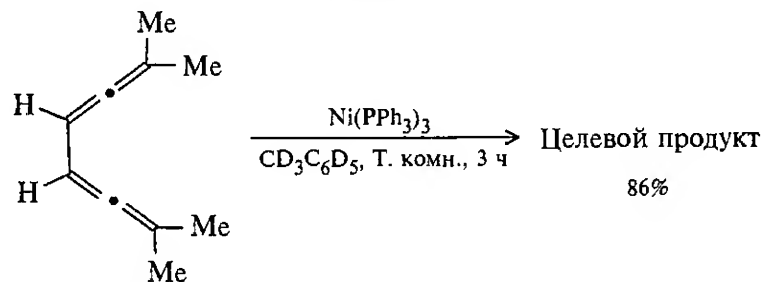


$R = \text{CH}_3$

Вязкое бледно-желтое масло.

УФ-Спектр ( $\lambda_{\text{макс}}$ , им [lgε], 95%-й  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ): 275 [3, 34].

# Получение [1]



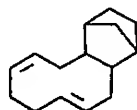
К 0,014 г (0,05 ммоль)  $\text{Ni}(\text{ЦОД})_2$  в 1 мл толуола- $\text{D}_8$  в атмосфере аргона в ампуле для съемок спектров ЯМР  $^1\text{H}$ , снабженной завинчивающейся пробкой с мембраной, добавляют 0,04 г (0,15 ммоль) трифенилфосфина\*. К полученному раствору добавляют 0,07 г (0,5 ммоль) 2,7-диметилсектактриена-2,3,5,6 (ДМОТ), растворенный в 2 мл толуола- $\text{D}_8$ \*\*. Через 3 ч спектр ЯМР  $^1\text{H}$  указывает на количественное превращение ДМОТ в искомый продукт.

Растворитель удаляют при пониженном давлении, остаток подвергают хроматографической очистке с использованием ротационного диска и одномиллиметровой пластинки из толстого силикагеля. Элюирование пентаном дает 0,060 г (86%) чувствительного к воздуху вязкого бледно-желтого масла.

## Литература

1. *Pasto D.J., Nai-Zhong Huang./J. Org. Chem. 1985. V. 50. № 23. P. 4465.*

## ТРИЦИКЛО[10.2.1.0<sup>2,11</sup>]ПЕНТАДЕКА-4Z,8E-ДИЕН



$\text{C}_{15}\text{H}_{22}$

$M = 202,3388$

Т. кип.  $48-50^\circ\text{C}/10^{-4}$  мм рт. ст.

Т. пл.  $18,5-19,5^\circ\text{C}$

$n_D^{20} = 1,5338$  [1]

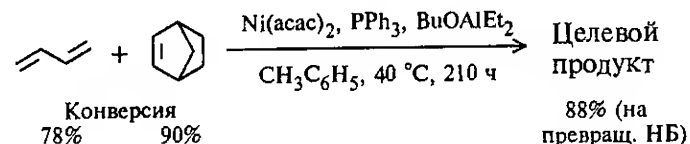
Т. пл.  $19,5-20^\circ\text{C}$  [2]

\* В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  получившегося раствора наблюдается резонансный пик лишь свободного ЦОД.

\*\* В спектре ЯМР  $^1\text{H}$ , записанном сразу после добавления реагента, наблюдается уширение резонансных пиков, которые быстро приобретают свою нормальную ширину. В спектре реакционного раствора регистрируются только ДМОТ и продукт.

# Получение

## Способ 1 [1]



В термостатируемую ампулу, заполненную инертным газом, помещают 4,4 г (17,1 ммоль)  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  и 13 г бутадиена в абсолютном толуоле (91,7 г). Ампулу охлаждают до  $-30^\circ\text{C}$  и (осторожно!) добавляют 5,8 г (36,6 ммоль)  $\text{BuOAlEt}_2$ . (Контроль за температурой проводят с помощью термометра, опущенного в карман ампулы.) Затем в ампулу добавляют при  $-30^\circ\text{C}$  4,5 г (~17,1 ммоль)  $\text{PPh}_3$  и 27,8 г бицикло[2.2.1]гептена-2.

Реакцию проводят (рис. 4) в специальном термостатируемом однолитровом автоклаве 1, изготовленном из стекла и снабженном механической мешалкой 2, двумя вентилями: одним (3)-

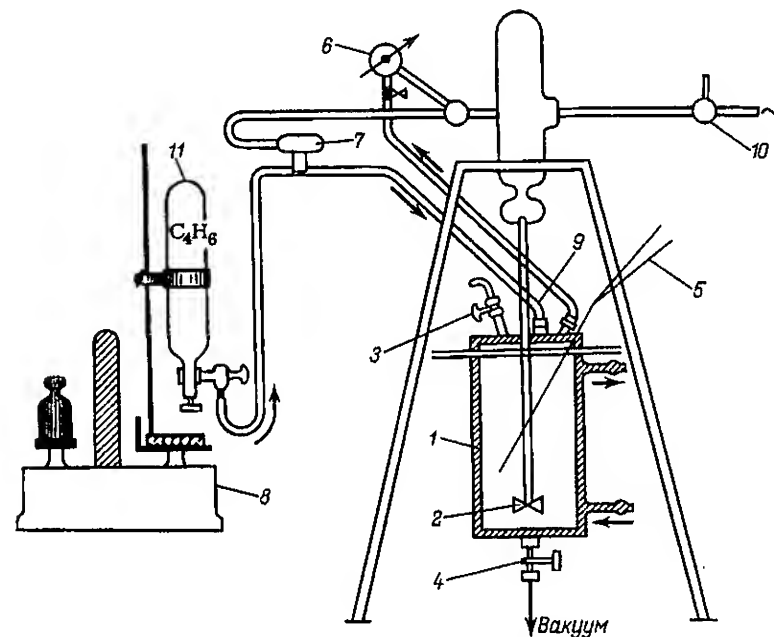


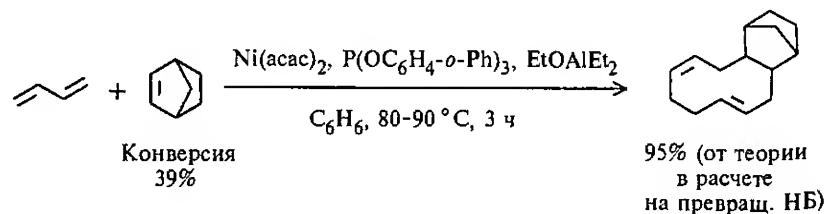
Рис. 4. Реакционная установка для получения трициклопентадекадиена

в крышке автоклава (для ввода катализатора из ампулы), другим (4) – в днище автоклава (для удаления реакционной массы), термпарой 5 с милливольтметром, контактным манометром 6, магнитным вентилем 7, а также весами 8 для взвешивания оставшегося в баллоне бутадиена. Контроль за температурой в автоклаве осуществляют с помощью вмонтированной термпары, отградуированной относительно ледяной воды (0 °С) по показаниям милливольтметра 10. Давление подаваемого в автоклав бутадиена регулируют автоматически с помощью контактного манометра, соединенного с магнитным вентилем.

Раствор катализатора, приготовленного в ампуле, охлажденный до –30 °С, через деккель-вентиль 3 перекачивают в предварительно вакуумированный автоклав 1. Включают мешалку и обогрев автоклава. Бутадиен (139,5 г) из баллона 11 подают через специальный штуцер 9 в крышке автоклава. С помощью контактного манометра 6 и магнитного вентиля 7 в системе устанавливают необходимое при температуре реакции (40 °С) давление. Реакцию проводят в течение 210 ч. По окончании реакции автоклав охлаждают, открывают вентиль 4 в днище автоклава и переносят реакционную массу в охлажденную до –80 °С колбу для дистилляции, предварительно вакуумированную и содержащую 16,2 г (52,5 ммоль) трифенилфосфита (для дезактивации катализатора). Из реакционной смеси отгоняют все жидкие продукты при давлении 10<sup>–4</sup> мм рт. ст. Получают фракцию 1 (20 °С/10<sup>–4</sup> мм рт. ст., 203,2 г) и фракцию 2 (65 °С/10<sup>–4</sup> мм рт. ст., 63,6 г); 30,7 г составляют кубовый остаток. Фракции объединяют и отгоняют легкие продукты (до 35 °С/10<sup>–4</sup> мм рт. ст.). Остаток выдерживают на ледяной бане в течение 3 ч.

Выпавший осадок собирают на фильтре (с охлаждением) и 3 раза промывают эфиром при –30 °С. Полученный продукт перекристаллизовывают дважды из пентана, прикапывая этанол, моют охлажденным эфиром на фильтре, затем сушат при 20 °С в высоком вакууме (10<sup>–4</sup> мм рт. ст.). Получают целевой продукт (99,9%-й чистоты). Согласно ГХ, реакционная масса содержит ДВЦБ (13,0%), ВЦГ (20,8%), ЦОД (35,2%), ЦДДТ (1,7%) и высшие олигомеры (8,5%).

#### Способ 2 [2]



Растворяют в 85 мл абсолютного бензола и 10 г бутадиена 4,38 г (17,05 ммоль) Ni(acac)<sub>2</sub> и 9,19 г (17,05 ммоль) трис(о-бифенил)фосфита. К полученному раствору, охлажденному до 0 °С, осторожно (по каплям!) при перемешивании в токе аргона добавляют в качестве восстановителя 4,43 г (34,1 ммоль) моноэтоксидиэтилалюминия при 0–20 °С. Полученный раствор катализатора нагревают до 80–90 °С, после чего пропускают бутадиен в течение 3 ч со скоростью 200 г/ч, прикапывая одновременно 70 г бицикло[2.2.1]гептена-2 (НБ).

Реакцию останавливают, все летучие продукты немедленно отгоняют при 40 °С/10<sup>–4</sup> мм рт. ст. Остаток обрабатывают 300 мл пентана. Катализатор разрушают на воздухе 2 н. НСl. Трис(о-бифенил)фосфит, нерастворимый в пентане, удаляют фильтрованием. Пентановый раствор охлаждают и концентрируют. Получают 636 г смеси продуктов, содержащей 2,2% (13,9 г) ВЦГ, 70,4% (448 г) ЦОД, 0,1% (0,6 г) ЦДДТ и 1,2% (6,6 г) неидентифицированных продуктов. Целевой продукт получают с выходом 26,1% (119,8 г)\*.

#### Литература

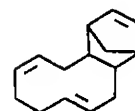
1. Meyer R.-V. Dissertation. Bochum: Ruhr-Universität. 1973.
  2. Wilke G., Heimbach P. (Studiengesellschaft Kohle m. b. H.) Pat. Ger. 1 493221 (1969); Appl. Neth. 6613754 (1967); Pat. Ger. 1 793770 (1975). C. A. 1967. V. 67, 73242y.
- Heimbach P., Meyer R.-V., Wilke G.//Justus Liebigs Ann. Chem. 1975. N 4. S. 743.

#### ТРИЦИКЛО[10.2.1.0<sup>2,11</sup>]ПЕНТАДЕКА-4Z,8E,13Z-ТРИЕН

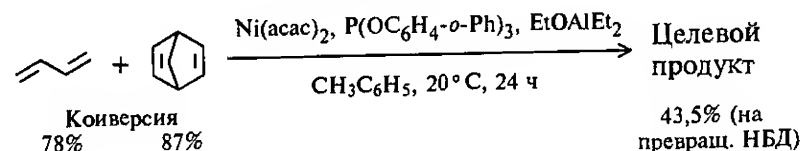
C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>

M = 200,323

T. пл. 40–41 °С [1, 2]



#### Получение [1]



В специальную термостатируемую ампулу, заполненную инертным газом, помещают 4,4 г (17,1 ммоль) Ni(acac)<sub>2</sub> и 12,9 г бутадиена в абсолютном толуоле (92,8 г). Ампулу охлаждают до

\* Полученный продукт при высокой температуре частично изомеризуется в цис-4,5-дивинилтрицикло[6.2.1.0<sup>2,7</sup>]ундекан (Т. кип. 147 °С/20 мм рт. ст., n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5120).

-30 °C и осторожно добавляют 5,2 г (40 ммоль) моноэтоксидиэтилалюминия. (Контроль за температурой проводят с помощью термометра, опущенного в карман ампулы.) Затем в ампулу при -30 °C добавляют 9,2 г (~17,1 ммоль) трис(*o*-бифенил)фосфита и 18,3 г бицикло[2.2.1]гептадиена-2,5. Приготовленный раствор катализатора, охлажденный до -30 °C, через деккель-вентиль перекачивают в предварительно вакуумированный стеклянный автоклав (описание автоклава см. рис. 4).

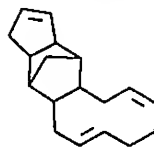
Через специальный штуцер в крышке автоклава подают 81,2 г бутадиена. Смесь при перемешивании выдерживают при 20 °C в течение 24 ч. По окончании реакции автоклав охлаждают, открывают вентиль в днище автоклава и переносят реакционную массу в охлажденную до -80 °C колбу для дистилляции, содержащую 3-4 ммоль  $P(OPh)_3$  или 0,6 г серы (для дезактивации катализатора). Из реакционной смеси отгоняют все летучие продукты при давлении  $10^{-4}$  мм рт. ст. - 164,8 г (при 25 °C) и 37,7 г (при 90-100 °C); 21,1 г составляют кубовый остаток. Обе фракции объединяют и перегоняют еще раз (30 °C/ $10^{-4}$  мм рт. ст.).

Фракцию, кипящую между 50 и 70 °C/ $10^{-4}$  мм рт. ст., выдерживают на ледяной бане в течение 3 ч. Выпавший осадок собирают на фильтре (с охлаждением), 3 раза промывают эфиром при -30 °C и сушат в высоком вакууме ( $10^{-4}$  мм рт. ст.). Затем перекристаллизовывают из смеси ацетон/метанол. Получают целевой продукт 98%-й чистоты, ГХ. Согласно ГХ, в реакционной смеси наряду с целевым (11,2%) присутствуют тетрациклический сополимер НБ и бутадиена (Т. пл. 159-162 °C) (7,1%), ДВЦБ (23,5%), ВЦГ (2,3%), ЦОД (38,7%), высшие олигомеры (7,9%) и неидентифицированные продукты (9,3%).

#### Литература

1. Meyer R.-V. Dissertation. Bochum: Ruhr-Universität. 1973.
2. Heimbach P., Meyer R.-V., Wilke G./Justus Liebig's Ann. Chem. 1975. № 4. S. 743.

#### ТЕТРАЦИКЛО[10.5.1.0<sup>2,11</sup>.0<sup>13,17</sup>]ОКТАДЕКА-4Е,8Z,14Z-ТРИЕН



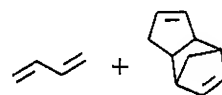
$C_{18}H_{24}$

$M = 240,3876$

Т. пл. 55-56 °C [1]

Бесцветные кристаллы.

#### Получение [1]



Конверсия  
80% 70%

Целевой  
продукт

88%

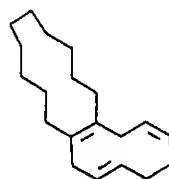
В специальную термостатируемую ампулу, заполненную инертным газом, помещают 4,5 г (17,5 ммоль)  $Ni(acac)_2$  и 10 г бутадиена в толуоле (91,9 г). Ампулу охлаждают до -30 °C и (осторожно!) добавляют 4,7 г (36,1 ммоль) моноэтоксидиэтилалюминия. (Контроль за температурой проводят с помощью термометра, опущенного в карман ампулы.) Затем в ампулу при -30 °C добавляют 4,6 г (17,5 ммоль) трифенилфосфина и 43,0 г (326 ммоль) дициклопентадиена. Раствор катализатора, приготовленного в ампуле, охлажденный до -30 °C, через деккель-вентиль перекачивают в предварительно вакуумированный автоклав (описание автоклава см. рис. 4). Через специальный штуцер в крышке автоклава подают 117,3 г (3,21 моль) бутадиена. Смесь при перемешивании нагревают до 40 °C. Реакцию проводят в течение 61 ч.

По окончании реакции автоклав охлаждают до -80 °C, открывают вентиль в днище автоклава и переносят реакционную массу в колбу для дистилляции, предварительно вакуумированную и содержащую 16,3 г (52,6 ммоль)  $P(OPh)_3$  (для дезактивации катализатора). Затем отгоняют все жидкие фракции, кипящие при 20 °C/ $10^{-4}$  мм рт. ст. Остаток в колбе охлаждают ледяной водой в течение 3 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и трижды промывают эфиром при -30 °C. Перекристаллизацию проводят из смеси ацетон/метанол. Выход целевого продукта составляет 88% (на превращенный дициклопентадиен). Одновременно наблюдают образование высших олигомеров (12%).

#### Литература

1. Meyer R.-V. Dissertation. Bochum: Ruhr-Universität. 1973.
2. Heimbach P., Meyer R.-V., Wilke G./Justus Liebig's Ann. Chem. 1975. № 4. S. 743.

#### БИЦИКЛО[10.8.0]ЭЙКОЗА-1(12)Z,14E,18Z-ТРИЕН [БИЦИКЛО[10.8.0]ЭЙКОЗА-( $\Delta^{1,10}$ Z,3Z,7E)-ТРИЕН]

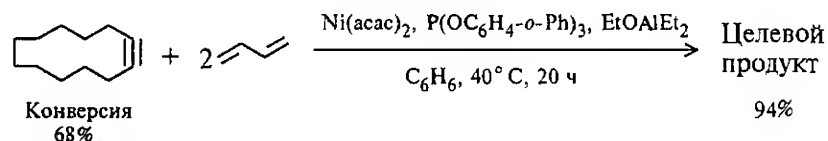


$C_{20}H_{32}$

$M = 272,4728$

Т. пл. 89-94 °C

### Получение [1]



В 85 мл абсолютного (деаэрированного) бензола, содержащего 10 г бутадиена растворяют 4,38 г (17,05 ммоль)  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  и 9,19 г (17,05 ммоль) трис(*o*-бифенил)фосфита. К полученному раствору, охлажденному до 0 °С, осторожно (по каплям!) добавляют при перемешивании в токе аргона в качестве восстановителя 4,43 г (34,1 ммоль) моноэтоксидиэтилалюминия при 0–20 °С.

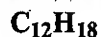
Полученный раствор катализатора смешивают с 114 г циклододецина, смесь нагревают до 40 °С и затем через раствор в течение 20 ч пропускают бутадием со скоростью 30 г/ч. Затем при температуре бани 40 °С/10<sup>-4</sup> мм рт. ст. отгоняют все легкокипящие продукты. Остаток после разгонки, содержащий наряду с катализатором высококипящие продукты, экстрагируют 300 мл пентана. Катализатор разлагают на воздухе, затем 2 н.  $\text{HCl}$ . Трис(*o*-бифенил)фосфит, нерастворимый в пентане, удаляют фильтрованием. Пентановый раствор охлаждают и затем упаривают. Получают 122,1 г целевого продукта (17,0%; 94% от теории в расчете на превращенный циклододецин). Температура плавления в интервале зависит от скорости нагрева. Наряду с целевым продуктом получают 1,6% (11,6 г) ВЦГ, 78,8% (569,4 г) ЦОД, 1,2% (9,0 г) высших олигомеров, 1,4% (9,9 г) десяти неидентифицированных продуктов состава  $\text{C}_{12}\text{--C}_{20}$ .

### Литература

1. Wilke G., Heimbach P. Pat. Ger. 1 793770 (1975). С. А. 1971. V. 75, 48554j. Studiengesell. Kohle m. b. H. Appl. Neth 6 613754 (1967). С. А. 1967. V. 67, 73242у.

### 9-СПИРОЦИКЛОПРОПИЛЦИКЛОДЕКА-1Z,5E-ДИЕН (I)

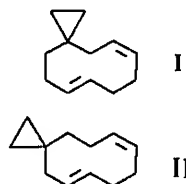
### 8-СПИРОЦИКЛОПРОПИЛЦИКЛОДЕКА-1Z,5E-ДИЕН (II)



$M = 162,2742$

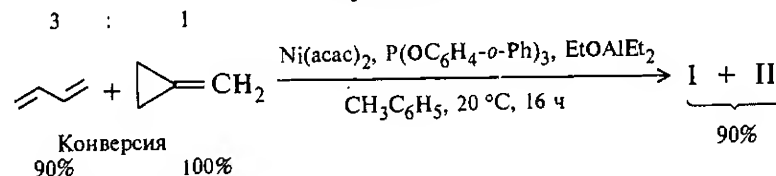
Т. кип.\* 81–82 °С/6 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,5030$  [1]



\* Т. кип. и  $n_D^{20}$  приведены для смеси продуктов I (25%) и II (75%) 98,9%-й чистоты, ГХ.

### Получение [1]



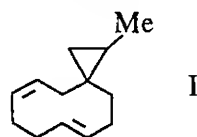
В специальную стеклянную градуированную термостатируемую ампулу, заполненную инертным газом (азот, аргон), помещают 2,2 г (8,5 ммоль)  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , 10 г бутадиена, 4,6 г (8,5 ммоль) трис(*o*-бифенил)фосфита в абсолютном толуоле (72,2 г). Ампулу охлаждают до –30 °С и осторожно (по каплям!) при перемешивании добавляют 2,5 г (19,20 ммоль) моноэтоксидиэтилалюминия в течение получаса. Затем в ампулу (–30 °С) впускают смесь 59,9 г бутадиена и 20,1 г метиленикклопропана. (Контроль за температурой проводят с помощью внутреннего термометра, закрепленного в штуцере крышки, закрывающей ампулу.)

Ампулу постепенно нагревают, затем термостатируют на водяной бане при 20 °С в течение всей реакции (16 ч) и наблюдают за изменением объема в ампуле. Затем реакцию прекращают. Ампулу охлаждают до –30 °С, открывают и реакционную массу переносят в дистилляционную колбу, охлажденную до –40 °С, в которую предварительно помещают 0,4 г серы для дезактивации катализатора. Затем отгоняют все летучие компоненты при 10<sup>-4</sup> мм рт. ст. (160,2 г). Фракция 1: 93,8 г (20 °С/10<sup>-4</sup> мм рт. ст.), фракция 2: 39,8 г (50 °С/10<sup>-4</sup> мм рт. ст.), фракция 3: 8,1 г (130 °С/10<sup>-4</sup> мм рт. ст.). Остаток и потери составляют 18,5 г и 1,7 г соответственно. Получают смесь продуктов, которую анализируют с помощью газовой хроматографии. Согласно ГХ, в реакционной смеси присутствуют ДВЦБ (13,9%), ВЦГ (1,3%), ЦОД (23,5%), 2-винилдекатриен-1,4,8 (3,8%,  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ , Т. кип. 88 °С/6 мм рт. ст.,  $n_D^{20} = 1,4967$ ), 2-(окта-2E,6Z-диен-1-ил)окта-1Z,5Z-диен (7,3%). Целевые продукты I и II составляют соответственно 10,2 и 31,3%. Фракцию, содержащую продукты I и II перегоняют на 20-сантиметровой колонке Вигре. Получают с выходом 90% смесь, состоящую из продукта I (25%) и II (75%) с чистотой 98,9%; 8,7% составляют высшие олигомеры.

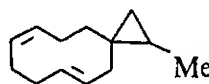
### Литература

1. Meyer R.-V. Dissertation. Bochum: Ruhr-Universität. 1973. Buchholz H. Dissertation. Bochum: Ruhr-Universität. 1971.

9-{СПИРО-(1-МЕТИЛЦИКЛОПРОПИЛ)}ЦИКЛОДЕКА-1Z,5E-ДИЕН (I)  
8-{СПИРО-(1-МЕТИЛЦИКЛОПРОПИЛ)}ЦИКЛОДЕКА-1Z,5E-ДИЕН (II)



I



II

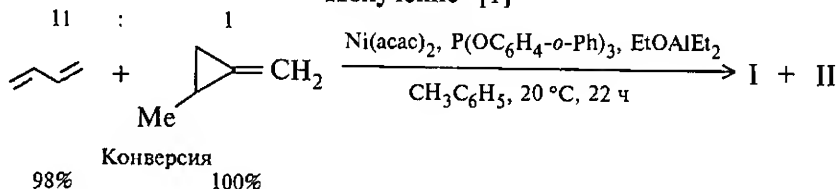
$C_{13}H_{20}$

$M = 176,301$

Т. кип.\*  $35\text{ }^{\circ}\text{C}/10^{-4}$  мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,5039$

Получение [1]



В специальную термостатируемую ампулу, заполненную инертным газом (аргон, азот) помещают 2,2 г (8,5 ммоль)  $Ni(acac)_2$ , 10 г бутадиена, 4,6 г (8,5 ммоль) трис(*о*-бифенил)фосфита в абсолютном толуоле (97,1 г). Ампулу охлаждают до  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  и осторожно (по каплям!) при перемешивании добавляют 2,2 г (17,0 ммоль) моноэтоксидиэтилалюминия в течение получаса. Затем в ампулу впускают смесь 125,9 г бутадиена и 14,4 г 2-метилметиленилциклопропана. [Контроль за температурой проводят с помощью внутреннего термометра, закрепленного в штуцере крышки, закрывающей ампулу.]

Ампулу постепенно нагревают и термостатируют на водяной бане при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение всей реакции (22 ч) и наблюдают за изменением объема в ампуле. Реакцию прекращают. Ампулу охлаждают до  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , открывают и добавляют 0,2 г серы для дезактивации катализатора. Смесь затем переносят в охлажденную до  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  дистилляционную колбу и отгоняют все летучие продукты при  $10^{-4}$  мм рт. ст. (всего 244,1 г).

Фракция 1: 207,0 г ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}/10^{-4}$  мм рт. ст.), фракция 2: 25,3 г ( $80\text{ }^{\circ}\text{C}/10^{-4}$  мм рт. ст.). Остаток составляет 11,8 г. Смесь продуктов анализируют газохроматографически. После отгонки легких продуктов: ДВЦБ (10,3%), ВЦГ (2,0%), ЦОД (72,2%) из тяжелой фракции (фракция 2) дистилляцией на колонке Вигре (20 см)

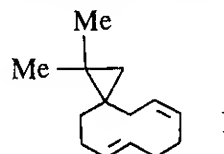
\* Т. кип. и  $n_D^{20}$  приведены для смеси 20% I и 80% II, 92%-й чистоты, ГХ.

выделяют смесь 9- (I) и 8-{спиро-(1-метилциклопропил)}циклодека-1Z,5E-диена (II) (2,3% и 9,4% соответственно, состоящую из 20% I и 80% II 92%-й чистоты, ГХ); 3,8% составляют высшие олигомеры.

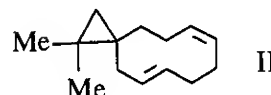
Литература

1. Meyer R.-V. Dissertation. Bochum: Ruhr-Universität. 1973.

9-{СПИРО(1,1-ДИМЕТИЛЦИКЛОПРОПИЛ)}ЦИКЛОДЕКА-1Z,5E-ДИЕН (I)  
8-{СПИРО(1,1-ДИМЕТИЛЦИКЛОПРОПИЛ)}ЦИКЛОДЕКА-1Z,5E-ДИЕН (II)



I



II

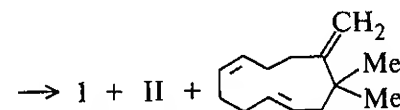
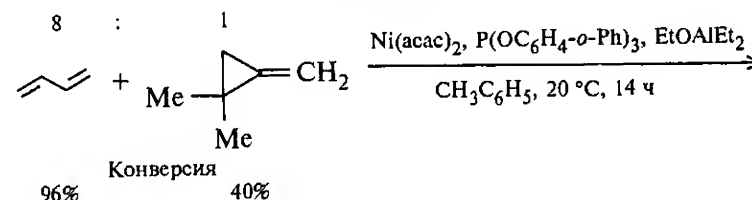
$C_{14}H_{22}$

$M = 190,3278$

Т. кип.\*  $52-54\text{ }^{\circ}\text{C}/10^{-4}$  мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,5034$

Получение [1]



ГХ: 6,8% 0,9% 0,3%

В специальную термостатируемую градуированную стеклянную ампулу, заполненную инертным газом (азот, аргон), помещают 2,2 г (8,5 ммоль)  $Ni(acac)_2$ , 4,5 г (8,5 ммоль) трис(*о*-бифенил)фосфита, 10 г бутадиена в абсолютном толуоле (45,4 г). Ампулу охлаждают до  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  и осторожно при перемешивании (по каплям!) добавляют 2,2 г (17,0 ммоль) моноэтоксидиэтилалюминия в течение получаса. Затем в ампулу при  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  впус-

\* Указаны Т. кип. и  $n_D^{20}$  смеси (96%-й чистоты, ГХ) продуктов I и II, взятых в соотношении 88:12.



кают смесь 43,1 г бутадиена и 8,2 г 2,2-диметилметиленциклопропана. (Контроль за температурой проводят с помощью внутреннего термометра, закрепленного в штучере крышки, закрывающей ампулу.)

Ампулу постепенно нагревают и затем термостатируют на водяной бане при 20 °С в течение всей реакции (14 ч). Затем реакцию прекращают. Ампулу охлаждают до -30 °С, открывают и реакционную смесь переносят в дистилляционную колбу, охлажденную до -40 °С, в которую предварительно помещают 0,2 г серы для дезактивации катализатора. Отгоняют все летучие компоненты (103,6 г) при 10<sup>-4</sup> мм рт. ст.

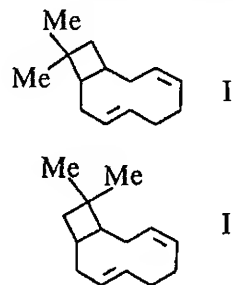
Фракция 1: 86,3 г (20 °С/10<sup>-4</sup> мм рт. ст.), фракция 2: 6,4 г (70 °С/10<sup>-4</sup> мм рт. ст.). Остаток составляет 10,9 г. Получают смесь продуктов, которую анализируют газохроматографически. Затем отгоняют легкие продукты: ДВЦБ (28,3%), ВЦГ (2,9%), ЦОД (49,9%). В смеси образуется 0,3% 1-метилен-2,2-диметилциклоундека-4 $E$ ,8 $Z$ -диена (C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>, 88,5%-й чистоты). Целевой продукт I выделяют в смеси с продуктом II фракционированной дистилляцией в соотношении 88:12 (96%-й чистоты, ГХ); 10,9% составляют высшие олигомеры. Идентификацию продуктов I и II проводят с помощью ГХ по времени удерживания [в случае Скволана: индекс Ковача 1371,51 и 1367,44; в случае полипропиленгликоля: 1463,70 и 1456,32 соответственно, колонка 50 м, Ø0,25 мм, 100 °С].

#### Литература

1. Meyer R.-V. Dissertation. Bochum: Ruhr-Universität. 1973.

#### 11,11-ДИМЕТИЛБИЦИКЛО[8.2.0]ДОДЕКА-3 $Z$ ,7 $E$ -ДИЕН (I)

#### 12,12-ДИМЕТИЛБИЦИКЛО[8.2.0]ДОДЕКА-3 $Z$ ,7 $E$ -ДИЕН (II)



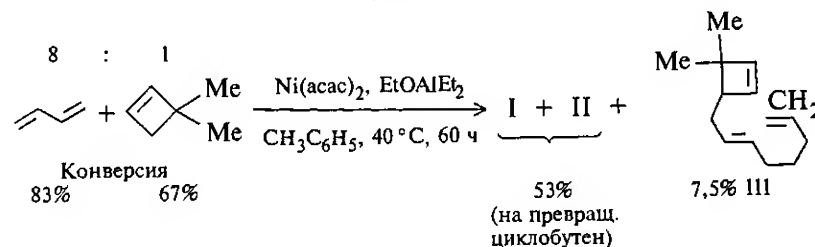
C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>

M = 190,3278

ИК-Спектр (I + II, 98,7%-й чистоты, ГХ;  $\nu$ , см<sup>-1</sup>, CCl<sub>4</sub>): 969, 1670 (-HC=CH-транс), 700, 1649 (-HC=CH-цис), 1365, 1380 (-CH<sub>2</sub> расщепл.).

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (I + II,  $\delta$ , м. д., CCl<sub>4</sub>): [5,11 м и 4,99 м], [2,30 м и 1,93 м], [1,61 м и 1,29 дд], 1,12 с, 1,01 с в соотношении 4:9:3:3:3.

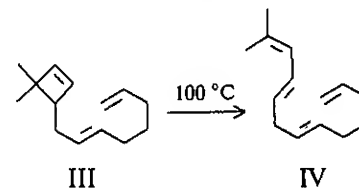
#### Получение [1]



В специальную градуированную термостатируемую ампулу, заполненную инертным газом (азот, аргон), помещают 2,2 г (8,5 ммоль) Ni(acac)<sub>2</sub> в абсолютном толуоле (97,5 г). Ампулу охлаждают до -30 °С и осторожно (по каплям!) при перемешивании добавляют 2,3 г (17,6 ммоль) моноэтоксидиэтилалюминия в течение получаса. Затем в ампулу при -30 °С впускают смесь 51,6 г бутадиена и 9,8 г 3,3-диметилциклобутена-1. (Контроль за изменением температуры проводят с помощью внутреннего термометра, закрепленного в штучере крышки, закрывающей ампулу.)

Ампулу постепенно нагревают и затем термостатируют на водяной бане при 40 °С в течение всей реакции (60 ч), наблюдая за изменением объема в ампуле. Реакцию прекращают. Ампулу охлаждают до -30 °С, открывают и добавляют 0,2 г серы для дезактивации катализатора. Смесь переносят в охлажденную дистилляционную колбу и отгоняют все летучие компоненты при 10<sup>-4</sup> мм рт. ст. (161,3 г).

Фракция 1: 113,6 г (20 °С/10<sup>-4</sup> мм рт. ст.); фракция 2: 38,9 г (60 °С/10<sup>-4</sup> мм рт. ст.). Остаток составляет 8,8 г. Получают смесь продуктов, которую анализируют газохроматографически: ВЦГ (3,8%), ЦДТ (57,7%), 3,3-диметил-4-(октадиен-2,7-ил-1)циклобутен-1 (III) (7,5%), 11,11-диметил- (I) и 12,12-диметилбицикло[8.2.0]додека-3 $Z$ ,7 $E$ -диен (II) (11% на превращенный бутадиен), а также высшие олигомеры (9,1% на превращенный циклобутен). Фракцию 2, содержащую продукт III, кипятят при 100 °С в течение 3 ч с катализатором без лиганда (для получения продукта IV)



с большим временем удерживания). Кристаллизацией при -10 °С отделяют ЦДТ-1 $E$ ,5 $E$ ,9 $E$ . Затем из обогащенной смеси

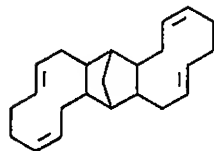


2 : 1-аддуктов с помощью препаративной ГХ выделяют I и II, которые характеризуют комбинацией ИК-, ЯМР  $^1\text{H}$ - и масс-спектрометрических методов, а также с помощью ГХ по времени удерживания (в случае Скволана индекс Ковача 1375,96; в случае полипропиленгликоля-1450,14; колонка 50 м,  $\varnothing$ 0,25 мм, 100 °C).

#### Литература

1. Meyer R.-V. Dissertation. Bochum: Ruhr-Universität. 1973.

#### ПОЛНЫЙ *цис*-ТЕТРАЦИКЛО[10.10.1.0<sup>2,11</sup>.0<sup>13,22</sup>]ТРИКОЗА-4*Z*,8*E*,15*Z*,19*E*-ТЕТРАЕН

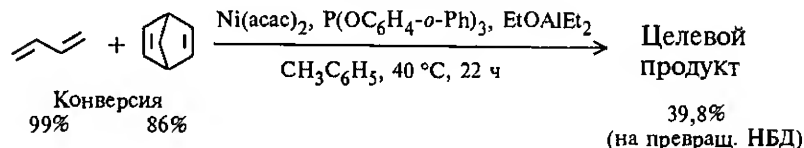


$$M = 308,5058$$

$$T. \text{пл. } 159\text{--}162\text{ }^\circ\text{C} \text{ [1, 2]}$$

Бесцветные кристаллы.

#### Получение [1, 2]



В специальную термостатируемую ампулу, заполненную инертным газом, помещают 4,3 г (16,5 ммоль)  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  и 9,6 г бутadiена в толуоле (100 г). Ампулу охлаждают до  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  и осторожно добавляют 4,3 г (33 ммоль) моноэтоксидиэтилалюминия. (Контроль за температурой проводят с помощью термометра, опущенного в карман ампулы.) Затем в ампулу при  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  добавляют 8,9 г (16,5 ммоль) трис(*о*-бифенил)фосфита и 27,0 г бицикло[2.2.1]гептадиена-2,5. Приготовленный раствор катализатора, охлажденный до  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  через декель-вентиль передавливают в предварительно вакуумированный стеклянный автоклав. (Описание автоклава см. рис. 4 и принципы его работы см. Трицикло[10.2.1.0<sup>2,11</sup>]пентадека-4*Z*,8*E*-диен,  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}$ ,  $[\text{C}_{10}]$ .) Через специальный штуцер в крышке автоклава подают 161,0 г бутadiена. Смесь при перемешивании нагревают 22 ч при  $40\text{ }^\circ\text{C}$ .

По окончании реакции автоклав охлаждают до  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ , открывают вентиль в днище автоклава и переносят реакционную массу в охлажденную до  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  колбу для дистилляции. Затем из реакционной массы (Без дезактивации катализатора!) отго-

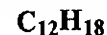
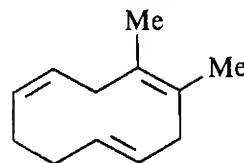
няют все летучие продукты при температурах до  $40\text{ }^\circ\text{C}/10^{-4}$  мм рт. ст. Затем проводят дезактивацию катализатора, добавляя к остатку 5 *M*  $\text{HCl}$  и немного  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Органическую фазу экстрагируют эфиром, обрабатывают  $\text{NaHCO}_3$ , затем водой до нейтральной реакции, после чего сушат  $\text{MgSO}_4$ . Эфир отгоняют.

Оставшийся сырой продукт желтоватого цвета дважды перекристаллизовывают из смеси ацетон/бензол (3 : 1). Выделяют бесцветные кристаллы *цис*-тетрацикло[10.10.1.0<sup>2,11</sup>.0<sup>13,32</sup>]трикоза-4*Z*,8*E*,15*Z*,19*E*-тетраена (96%-й чистоты, ГХ) с выходом ~40% (на превращ. НБД). В реакционной смеси присутствуют наряду с целевым продуктом (12%), ДВЦБ (5,4%), ВЦГ (1,9%), ЦОД (73,6%), трицикло[10.2.1.0<sup>2,11</sup>]пентадека-4*Z*,8*E*,13*Z*-триен (3%); 2,1 и 2% составляют соответственно высшие олигомеры и неидентифицированные соединения.

#### Литература

1. Meyer R.-V. Dissertation. Bochum: Ruhr-Universität. 1973.
2. Heimbach P., Meyer R.-V., Wilke G.//Justus Liebigs Ann. Chem. 1975. № 4. S. 743.

#### 4,5-ДИМЕТИЛЦИКЛОДЕКА-1*Z*,4*Z*,7*E*-ТРИЕН



$$M = 162,2742$$

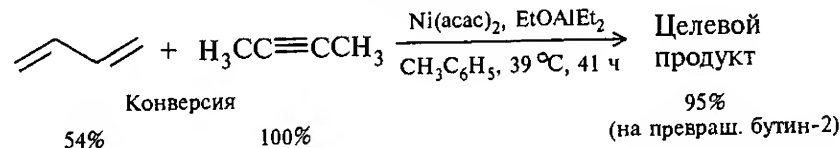
$$T. \text{пл. } -(30+25)\text{ }^\circ\text{C}$$

$$T. \text{кип. } 30\text{--}35\text{ }^\circ\text{C}/10^{-4}\text{ мм рт. ст. [2]}$$

$$n_D^{20} = 1,5141$$

Бесцветная жидкость с запахом.

#### Получение [1]



К раствору 4,38 г (17,05 ммоль)  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  и 10 г бутadiена-1,3 в абсолютном толуоле (63,0 г) в атмосфере аргона при перемешивании и температуре  $0\text{--}5\text{ }^\circ\text{C}$  по каплям добавляют 4,5 г (34,6 ммоль) моноэтоксидиэтилалюминия. Полученную каталитическую смесь переносят в токе аргона в стеклянный калиброванный автоклав, охлажденный до  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , куда предварительно загружают 221 г бутadiена-1,3 и 46,6 г бутина-2. Температуру в

автоклаве поднимают до  $39 \pm 2^\circ\text{C}$  и выдерживают в течение 41 ч. Общий объем, равный  $526\text{ см}^3$ , уменьшается при этом до  $440\text{ см}^3$ . Давление в автоклаве падает с 4,2 до 3,2 атм.

По окончании реакции автоклав охлаждают до  $-10^\circ\text{C}$ . Содержимое автоклава эвакуируют в литровую двугорлую колбу, охлажденную предварительно сухим льдом до  $-78^\circ\text{C}$ . При температуре бани  $-78 \pm 25^\circ\text{C}$  (12 мм рт. ст.) отгоняют легколетучую часть реакционной смеси в ловушку, охлаждаемую жидким азотом. Получают фракцию 1 (107,6 г). Остаток продувают воздухом для разрушения катализатора. При температуре  $60^\circ\text{C}/10^{-4}$  мм рт. ст. (Т. бани  $100^\circ\text{C}$ ) отгоняют фракцию 2 (174,5 г). Разгонкой при  $160^\circ\text{C}/10^{-4}$  мм рт. ст. (Т. бани  $200^\circ\text{C}$ ) получают фракцию 3 (40,0 г).

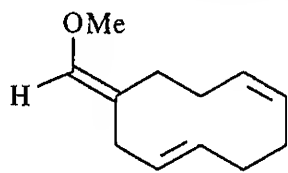
Из фракции 2, отобранной из нескольких опытов, отгоняют толуол, ВЦГ, ЦОД (Т. бани  $20^\circ\text{C}/10^{-3}$  мм рт. ст.). Затем отбирают фракцию, кипящую в интервале  $20\text{--}27^\circ\text{C}/10^{-4}$  мм рт. ст., которая содержит 70% целевого продукта. Повторная перегонка полученной фракции при  $24\text{--}27^\circ\text{C}/10^{-4}$  мм рт. ст. повышает содержание целевого продукта в дистилляте до 94,7% ( $n_D^{20} = 1,5131$ ). В остатке обнаруживается ЦДДТ. Тройной перекристаллизацией из этанола при  $-70^\circ\text{C}$  получают чистый целевой продукт (99,3%-й чистоты, ГХ) – полужидкий с неопределенным запахом.

#### Литература

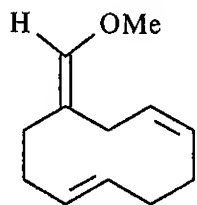
1. Brenner W., Heimbach P., Wilke G./Justus Liebigs Ann. Chem. 1969. Bd. 727. S. 194.
2. Heimbach P./Angew. Chem. 1966. Bd. 78. № 21. S. 983.

#### 8(9)-МЕТОКСИМЕТИЛЕНЦИКЛОДЕКА-1Z,5E-ДИЕН (I)

#### 5(4),6-ДИМЕТОКСИМЕТИЛЕНЦИКЛООКТЕН-1 (II)



Ia

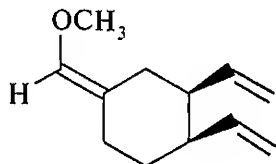


II

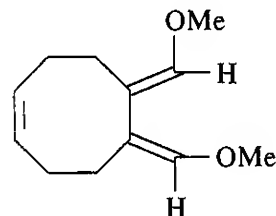


$M = 178,2736$

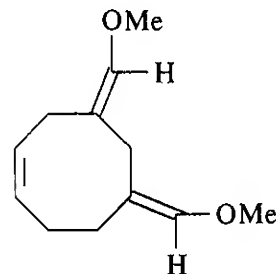
Продукт I выделяют в виде шестичленного циклического термизомера III (см. текст).



III



Ia



II

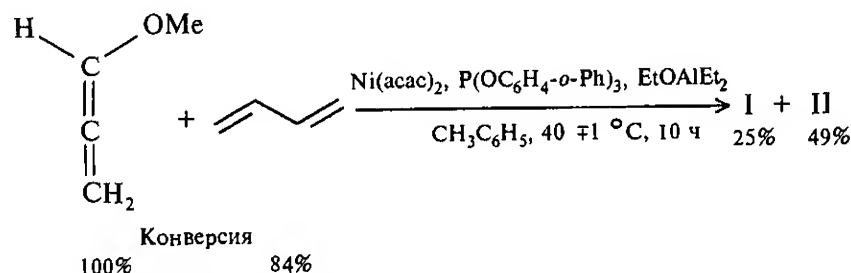


$M = 194,2730$

Т. кип.  $117,5^\circ\text{C}/8\text{ мм рт. ст. [1]}$

#### Получение

#### Способ 1 [1]



В стеклянную ампулу емкостью 500 мл, промытую аргонem, помещают 2,2 г (8,5 ммоль)  $\text{Ni}(\text{acac})_2^*$ , 127 г абсолютного толуола, 4,6 г (8,5 ммоль) трис(*o*-бифенил)фосфита\*\*, а также 25,1 г бутадиена-1,3. Полученный раствор охлаждают до  $0^\circ\text{C}$  и добавляют 2,5 г (19,2 ммоль) моноэтоксидиэтилалюминия. При этом раствор зеленого цвета окрашивается в темно-красный цвет. Для завершения восстановления смесь выдерживают полчаса при  $0^\circ\text{C}$  и 1 ч при комнатной температуре.

Раствор катализатора переносят в стеклянный автоклав, предназначенный для работы под давлением, снабженный ме-

\*  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  заливают сухим толуолом и затем очищают от воды и ацетилацетона азеотропной перегонкой, остаток растворителя удаляют при  $50^\circ\text{C}/10^{-4}$  мм рт. ст.

Получают из *o*-гидроксифенила и  $\text{PCl}_3$  с последующей перекристаллизацией из смеси бензол-гексан.

шалкой и предварительно охлажденный до 10 °С и заполненный аргоном. Затем из стального баллона через медный капилляр подают 212,5 г (3,98 моль) переконденсированного бутadiена и 27,2 г (0,39 моль) метоксиаллена. Смесь быстро нагревают до температуры реакции (40 °С) при сильном перемешивании. Температуру реакции с точностью до ±1 °С поддерживают с помощью термостата в течение 10 ч.

По окончании реакции смесь через вентиль в днище переносят в круглодонную колбу вместимостью 250 мл, охлажденную до -78 °С, куда предварительно для дезактивации катализатора помещают 7,9 г (25,5 ммоль) трифенилфосфита (Ni:P = 1:4). Затем из реакционной массы отгоняют все жидкие компоненты (Т. бани 95 °С/10<sup>-4</sup> мм рт. ст.). При 25 °С упаривают возвращенный бутadiен в приемник, охлаждаемый до -2 °С. Согласно ГХ, реакционная смесь содержит: ДВЦБ (17,8%), ВЦГ (1,4%), ЦОД (51,5%), высшие олигомеры (8,7%), неидентифицированные продукты (1,8%), неустойчивый 8(9)-метоксиметиленциклодека-1Z,5E-диен (I, 8,7%, выход 25% на превращенный метоксиаллен) и 5(4),6-диметоксиметиленциклооктен-1 (II, 10,2%, выход 49%).

Разделение продуктов реакции проводят фракционированной перегонкой. Получают фракцию 1 - 295,2 г (Т. бани 20 °С/10<sup>-4</sup> мм рт. ст.) и фракцию 2 - 48,0 г (Т. бани 95 °С/10<sup>-4</sup> мм рт. ст.); 14,7 г составляют остаток. Фракцию 2 кипятят в инертной атмосфере в течение 14 ч при 150 °С и затем перегоняют на однометровой колонке. В результате перегруппировки Коупа из продукта I получают устойчивый *цис*-1,2-дивинил-5-метоксиметиленциклогексан (III) (97,9%-й чистоты, ГХ, Т. кип. 96,0 °С/8 мм рт. ст.,  $n_D^{20} = 1,4953$ , охарактеризован ИК- и ЯМР <sup>1</sup>H-спектрами\*) в виде двух изомеров в количестве 84,8 и 13,1%\*\*. Дальнейшим фракционированием получают продукт II (94,8%-й чистоты, ГХ, охарактеризован ИК- и ЯМР <sup>1</sup>H-спектрами\*\*\*) в виде двух изомеров IIa:IIб = 86:14\*\*\*\*.

\* ИК-Спектр (ν, см<sup>-1</sup>, в-во): 1682/830 (>C=C-O-), 1635/988/908 (-NC=CH<sub>2</sub>), 1220/1130 (=C-O-); Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м. д., в-во): 5,69 м, [4,98 и 4,92 м], 3,34 с, [2,38 и 2,08 м], 1,52 т.

Структурные соотношения авторы не приводят.

\*\*\* ИК-Спектр (ν, см<sup>-1</sup>, в-во): 1665/1640 (>C=C-OCH<sub>3</sub>, конъюг.), 1220/1125 (=C-O-); 720 (-NC=CH-, *цис*); Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м. д., в-во): [5,63 с и 5,46 м], [3,42 с и 3,38 с], [2,18 и 1,99 м].

\*\*\*\* На охарактеризован химически через аддукт с малеиновым ангидридом; для IIб не сделано точного структурного соотношения, однако автор полагает замещение в кольце в положениях 4 и 6.

## Способ 2 [1]

При использовании в качестве лиганда P(OPh)<sub>3</sub> (время реакции 33 ч) выход продукта I и конверсия бутadiена увеличиваются до 52 и 96% соответственно; продукт II в ходе реакции не образуется.

## Литература

1. Selbeck H. Dissertation. Bochum: Ruhr-Universität. 1972.

### 8(9)-КАРБОЭТОКСИЦИКЛОДЕКА-1Z,5E-ДИЕН

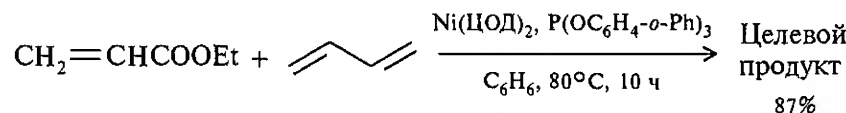


$$M = 208,2998$$

$$T. \text{ кип. } 70-72 \text{ } ^\circ\text{C}/10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$$

$$n_D^{20} = 1,493$$

### Получение [1]



В насыщенном бутadiеном бензоле (85 мл [1a]) растворяют 4,64 г (17,05 ммоль) Ni(ЦОД)<sub>2</sub> и 9,18 г (17,05 ммоль) трис(*о*-бифенил)фосфита. Приготовленный раствор катализатора нагревают до 80 °С, после чего в течение 10 ч пропускают бутadiен со скоростью са. 10 г/ч (всего 1000 г), одновременно прикармливая 50 г этилакрилата.

По окончании реакции летучие продукты отгоняют (Т. бани 100 °С/10<sup>-4</sup> мм рт. ст.), затем гидрируют. Получают смесь, содержащую (ГХ): 1,9% (16,1 г) этилциклогексана, 86,6% (740,0 г) циклооктана, 9,0% (77,1 г) карбоэтоксциклодекана, 0,5% (4,1 г) 1-карбоэтокси-*цис*-3,4-диэтилциклогексана, 1,1% (9,3 г) декан-этилкарбоксилата; 1,0% (8,2 г) составляют остаток и высшие олигомеры. Вследствие термической изомеризации (60% [16], 6% [1a]) при 80 °С в 1-карбоэтокси-*цис*-3,4-дивинилциклогексан, целевой 8(9)-карбоэтоксциклодека-1Z,5E-диен (I) (Т. кип. 70-72 °С/10<sup>-4</sup> мм рт. ст.,  $n_D^{20} = 1,493$ ) выделяют после гидрирования в виде карбоэтоксциклодекана. Образовавшийся в смеси в результате изомеризации *цис*-1-карбоэтокси-*цис*-3,4-дивинилциклогексан после гидрирования выделяют в виде 1-карбоэтокси-*цис*-3,4-диэтилциклогексана. Общий выход целевого продукта I составляет 87% в расчете на превращенный исходный этилакрилат (конверсия количественная), остаток которого выделяют после гидрирования в виде этилпропионата.

# Литература

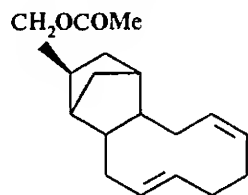
1. a) Wilke G., Heimbach P. Pat. Ger. 1 793770 (1975). РЖХим. 1975. Т. 23, Н 139П.
6. Studiengesellschaft Kohle, m. b. H. Appl. Neth. 6 613754 (1967). С. А. 1967. V. 67, 73242у.

## 13-АЦЕТОКСИМЕТИЛ-экзо(эндо)-ТРИЦИКЛО[10.2.1.0<sup>2,11</sup>]ПЕНТАДЕКА-4Z,8E-ДИЕН

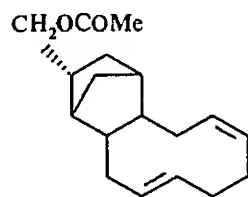


$M = 274,4022$

Выделяют в виде шестичленных циклических термоизомеров (см. текст).

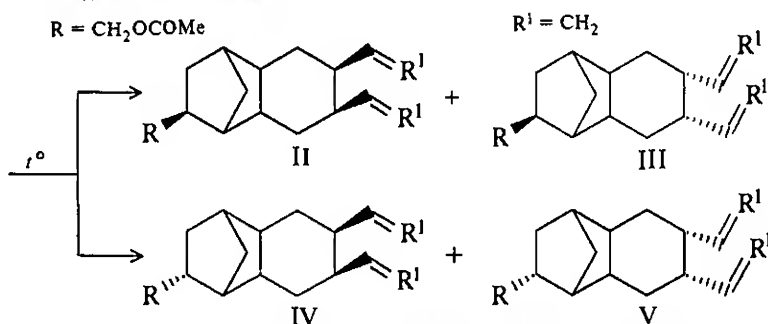
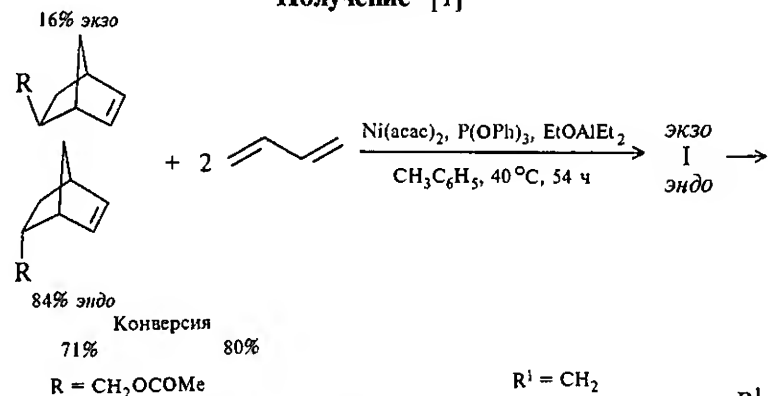


экзо



эндо

### Получение [1]



Общий выход 79% (на превращ. моноолефин)

В специальную термостатируемую градуированную ампулу, заполненную инертным газом, помещают 4,5 г (17,5 ммоль)  $Ni(acac)_2$  и 10 г бутадиена в толуоле (99,3 г). Ампулу охлаждают до  $-30^\circ C$  и осторожно добавляют 4,7 г (36,2 ммоль)  $EtOAlEt_2$ . (Контроль за температурой проводят с помощью термометра, опущенного в карман ампулы.) Затем в ампулу при  $-30^\circ C$  добавляют 5,6 г (17,5 ммоль)  $P(OPh)_3$  и 46,0 г (276 ммоль) 5-ацетоксиметилбицикло[2.2.1]гептен-2 (в виде экзо/эндо-изомера в соотношении 16:84). Реакцию проводят в специальном стеклянном автоклаве (описание автоклава и принципы его работы см. Трицикло[10.2.1.0<sup>2,11</sup>]пентадека-4Z,8E-диен,  $C_{15}H_{22}$ , [C10], рис. 4). Давление подаваемого в автоклав бутадиена регулируют автоматически с помощью контактного манометра с магнитным вентилем. Температуру в автоклаве поднимают до  $40^\circ C$ , а затем подают 162,7 г (3,04 моль) бутадиена. Реакцию проводят в течение 54 ч.

По окончании реакции автоклав охлаждают до  $-80^\circ C$ , открывают вентиль в днище автоклава и переносят реакционную массу в колбу для дистилляции, предварительно вакуумированную и содержащую 0,8 г серы для дезактивации катализатора. Затем отгоняют все жидкие продукты при давлении  $10^{-4}$  мм рт. ст. Получают фракцию 1 ( $20^\circ C$ , 218,9 г) и фракцию 2 ( $120^\circ C$ , 80,9 г); 19,7 г составляет твердый остаток. Согласно ГХ, реакционная масса содержит (расчет на превращенный бутадиен) ВЦГ (22,3%), ЦОД (52,5%), ЦДТ (1,5%), высшие олигомеры и неидентифицированные продукты (11,0%), а также целевой продукт I в форме экзо/эндо = 15:84 (12,7%, выход 79% на превращенный моноолефин). Продукт I при перегонке ( $10^{-4}$  мм рт. ст.) трансформируется в шестичленные изомеры II-V, в виде смеси которых его выделяют перегонкой на 10-сантиметровой колонке с носителем в соотношении 72:6:20:2 (чистота 92,3%, ГХ). Характеризуют с помощью ИК- и ЯМР  $^1H$ -спектроскопий (Т. кип.  $108-110^\circ C/10^{-4}$  мм рт. ст.,  $n_D^{20} = 1,5123$ ).

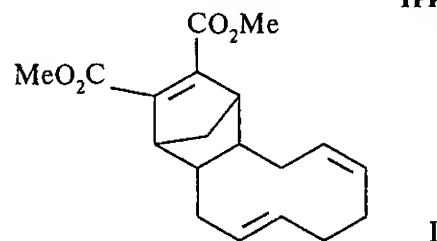
ИК-Спектр (II + III + IV + V,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ,  $CCl_4$ ): 1639/995/908 ( $-HC=CH_2$ ), 1735 ( $>C=O$ , сл. эфир), 1235 ( $\geq C-O-$ , сл. эфир).

Спектр ЯМР  $^1H$  (II + III + IV + V,  $\delta$ , м. д.,  $CCl_4$ ): 5,68 м (2H); [4,87 и 4,85 м (4H)]; 4,05 м (1,6H), 3,81 м (0,4H); 2,34 м (2H); 2,10 м (1H); 1,91 м (3H); 1,10-1,85 м (12H).

# Литература

1. Meyer R.-V. Dissertation. Bochum: Ruhr-Universität. 1973.
- Heimbach P., Meyer R.-V., Wilke G.//Justus Liebigs Ann. Chem. 1975. № 4. S. 743.

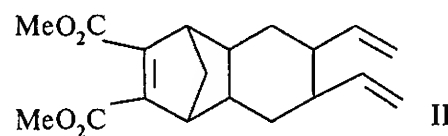
13,14-ДИКАРБОМЕТОКСИТРИЦИКЛО[10.2.1.0<sup>2,11</sup>]ПЕНТАДЕКА-4Z,8E,13Z-ТРИЕН



$C_{19}H_{24}O_4$

$M = 316,4$

I

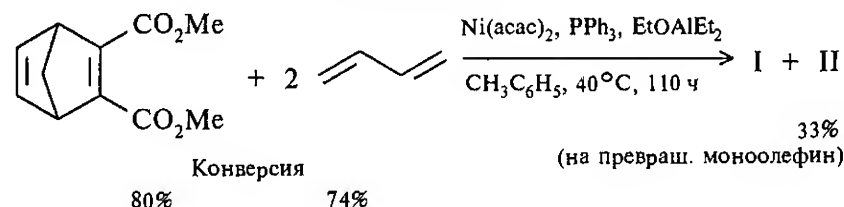


II

ИК-Спектр (83% I + 17% II, ГХ,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ , вещество): 1620/995/910 ( $-HC=CH_2$ ), 1720 ( $>C=O$ , сложн. эфирн.).

Спектр ЯМР  $^1H$  (I + II,  $\delta$ , м. д.,  $CCl_4$ ): 5,65 м (2H); [4,87 м и 4,83 м (4H)]; 3,34 с (6H); 2,88 м (2H); 2,40 м (2H); 1,92-2,0 м (8H).

Получение [1]



В специальную термостатируемую градуированную ампулу, заполненную аргоном, помещают 4,4 г (~17,5 ммоль)  $Ni(acac)_2$  и 10 г бутадиена в толуоле (104,1 г). Ампулу охлаждают до  $-30^\circ C$  и осторожно добавляют 4,9 г (~37,6 ммоль)  $EtOAlEt_2$ . (Контроль за температурой проводят с помощью термометра, опущенного в карман ампулы.) Затем в ампулу при  $-30^\circ C$  добавляют 4,5 г (~17,5 ммоль) трифенилфосфина и 18,2 г 2,3-дикарбо-метоксибицикло[2.2.1]гепта-2,5-диена. Реакцию проводят в специальном термостатируемом автоклаве. (Описание автоклава и принципы его работы см. Трицикло[10.2.1.0<sup>2,11</sup>]пентадека-4Z,8E-диен,  $C_{15}H_{22}$ ,  $[C_{10}]$ , рис. 4.) Каталитическую смесь нагревают при перемешивании до  $40^\circ C$  и затем через специальный штуцер в крышке автоклава подают 116,7 г бутадиена. Реакцию проводят в течение 110 ч.

По окончании реакции автоклав охлаждают до  $-80^\circ C$ , открывают вентиль в днище автоклава и переносят реакционную массу в колбу для дистилляции, предварительно вакуумированную и содержащую 15,9 г (~52 ммоль)  $P(OPh)_3$  для дезактивации катализатора. Затем отгоняют все жидкие продукты, кипящие при  $20^\circ C/10^{-4}$  мм рт. ст. (фракция 1, 186,5 г). Остаток с катализатором в колбе разлагают 5 М  $HCl$ , затем органическую часть экстрагируют эфиром, промывают насыщенным раствором  $NaHCO_3$ , затем водой до нейтральной реакции ( $pH = 6-7$ ) и сушат  $MgSO_4$ . Эфир упаривают.

Вязкий остаток наряду с небольшими примесями содержит 61% целевого продукта I в смеси с его термическим изомером II. Смесь дважды экстрагируют этилацетатом, отделяют нерастворимую часть. После упаривания этилацетата ( $10^{-4}$  мм рт. ст.) получают I в смеси со II в соотношении 83:17 (83% чистоты, ГХ). Наряду с указанными в реакционной смеси образуются 18,4% ВЦГ, 41,0% ЦОД, 9,7% высших олигомеров, а также небольшое количество (6,6% неидентифицированных продуктов в расчете на превращенный бутадиев).

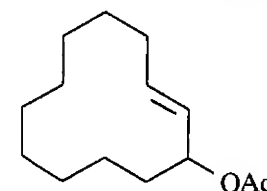
Литература

1. Meyer R.-V. Dissertation. Bochum: Ruhr-Universität. 1973.  
Heimbach P., Meyer R.-V., Wilke G. // Justus Liebigs Ann. Chem. 1975. № 4. S. 743.

Глава 6

ЦИКЛОДОДЕКАНЫ  $[C_{12}]$

1-АЦЕТОКСИЦИКЛОДОДЕЦ-2E-ЕН  
[ЦИКЛОДОДЕЦ-2(E)-ЕН-1-ИЛАЦЕТАТ]



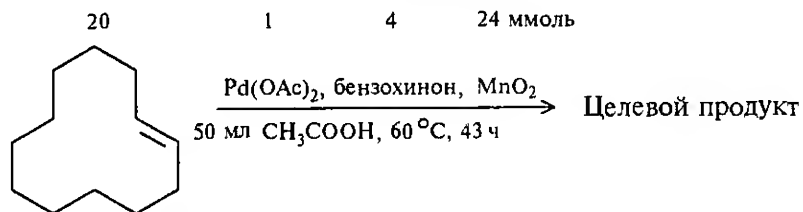
$C_{14}H_{24}O_2$

$M = 224,3424$

Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м. д.,  $CDCl_3$ , 200 МГц): 5,70 ддд ( $J = 14,9; 9,4; 5,1$  Гц, 1H,  $H^3$ ); 5,38 ддт ( $J = 14,9; 7,6; 0,7$  Гц, 1H,  $H^2$ ); 5,17 д, видимый т ( $J = 8,8; 4,1$  Гц, 1H,  $H^1$ ); 2,02 с (3H, OAc); 2,3-1,2 м (18H).

Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $\delta$ , м. д.,  $CDCl_3$ , 100 МГц): 170,14; 135,04; 129,11; 75,89; 31,97; 31,56; 25,74; 25,48; 24,78 (2C); 24,44; 24,22; 22,21; 21,38.

### Получение [1]



Конверсия 77%

72%

Общую методику окисления олефинов см. 1-Ацетоксициклопентен-2,  $C_7H_{10}O_2$ , [C5]. Условия реакции, конверсия субстрата

Аллилацетат

(определена как \_\_\_\_\_) оптимизированы.

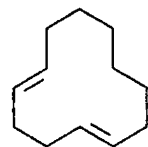
Аллилацетат + Исходный олефин

Выход целевого продукта составляет 72% (3,24 г). Выделение и очистку продукта проводят с помощью флеш-хроматографии (гексан:эфир = 95:5) Конверсия исходного циклододецена составляет 77%. Согласно капиллярной ГЖХ и ЯМР  $^1H$ , исходный циклододецен является смесью 65% *E*-циклододецена, 28% *Z*-циклододецена и 7% циклододекана. Исходный субстрат (20%) возвращается как смесь, содержащая 20% *E*-циклододецена, 50% *Z*-циклододецена и 30% циклододекана. Наряду с целевым в смеси продуктов обнаруживают два неизвестных – 3% и 4% (ГЖХ).

### Литература

1. Hansson S., Heumann A., Rein T., Akermark B. // J. Org. Chem. 1990. V. 55. № 3. P. 975.

### ЦИКЛОДОДЕКА-1*E*,5*E*-ДИЕН

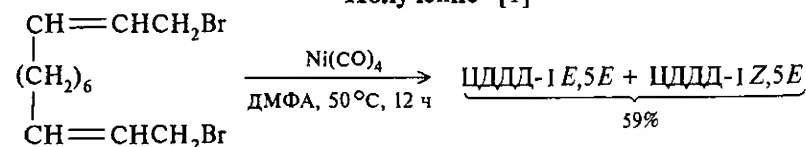


$C_{12}H_{20}$

$M = 164,29$

ИК-Спектр: 10,4μ (CH=CH-*транс*).

### Получение [1]



(Процесс не оптимизирован)

В раствор 1 ммоль аллилбромид в 1 мл диметилформамида в атмосфере аргона при перемешивании и 50 °C медленно с помощью шприца, связанного с передаточным механизмом, вводят в течение 12 ч раствор (5 ммоль) карбонила никеля в 40 мл диметилформамида. Цвет раствора быстро приобретает глубокую красную окраску, которая к окончанию добавления  $Ni(CO)_4$  бледнеет, и цвет раствора переходит в характерный для раствора  $NiBr_2$  в ДМФА зеленый. После окончания реакции раствор охлаждают и подвергают соответствующей обработке [2]. Целевой циклододекадиен-1,5 получают в виде *E,E*- и *Z,E*-изомеров. Согласно ГХ [Карбовакс 20 М (10%), Хромосорб Р, 200 °C], основное количество продукта (90–98%) представляет *E,E*-изомер. Свидетельством наличия *E*-конфигурации является значение 10,4μ сигнала абсорбции в ИК-спектре.

### Литература

1. Corey E.J., Wat E.K. // J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 89. № 11. P. 2757.
2. Webb I.D., Borchardt G.T. // Ibid. 1951. V. 73. № 6. P. 2654.

### ЦИКЛОДОДЕКА-1*E*,5*E*,9*E*-ТРИЕН

$C_{12}H_{18}$

$M = 162,2742$

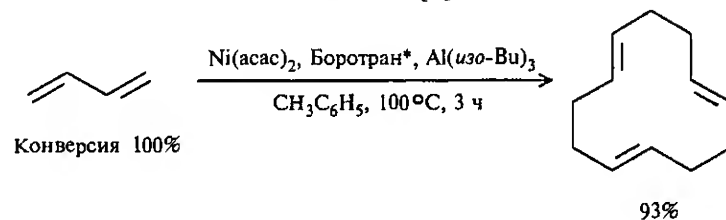
Т. кип. 96 °C/10 мм рт. ст. [1]  
111 °C/20 мм рт. ст. [4]  
237,5 °C/760 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,5005$  [1]

Т. пл. 34 °C [4]

### Получение

#### Способ 1 [1]



Конверсия 100%

93%

\* Бортран = триэтилоламин + эфир борной кислоты.

В стеклянный двугорлый термостатируемый сосуд, снабженный магнитной мешалкой, вносят в токе аргона 4 г (15,6 ммоль)  $\text{Ni}(\text{асас})_2$  в 60 мл сухого толуола и 5 мл бутадиена. Температуру понижают до  $-5^\circ\text{C}$  и осторожно (по каплям!) добавляют при постоянном перемешивании 12,3 г триизобутилалюминия. Раствор перемешивают в течение получаса и добавляют 3,5 г трибутилбората (боротран). Затем раствор перемешивают еще 0,5–1 ч. (Для приготовления катализатора можно использовать триэтилалюминий при соотношении  $\text{Ni}:\text{активатор}:\text{Al} = 1:1:3-4$ .)

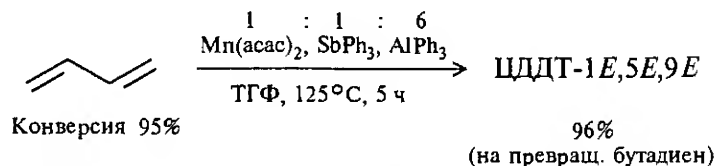
В автоклав из нержавеющей стали емкостью 2000 мл в токе аргона вносят 1 кг бутадиена и приготовленный раствор катализатора. Температуру в автоклаве поднимают до  $100^\circ\text{C}$  и выдерживают 3 ч. (При использовании триэтилалюминия температуру достаточно поднимать до  $80^\circ\text{C}$ . Выход целевого продукта при этом составляет 98% при той же конверсии бутадиена – 100%.)

Автоклав охлаждают. Катализат обрабатывают 5%-м раствором  $\text{HCl}$ , затем дистиллированной водой – до нейтральной реакции индикатора, после чего перегоняют с водяным паром. Водный слой экстрагируют пентаном. Экстракты объединяют с органическим дистиллятом и сушат сульфатом магния. Растворитель отгоняют на роторном испарителе. Остаток перегоняют в вакууме.

#### Способ 2 [2]

Проводят циклотримеризацию 600 г бутадиена при  $90^\circ\text{C}$  в течение 3 ч на катализаторе, приготовленном из 0,02 моль  $\text{Ni}(\text{асас})_2$ , 0,02 моль  $\text{Me}_3\text{SiOPh}$  и 0,05 моль  $\text{Et}_3\text{Al}$ . Образуется 593 г (98,8%) смеси продуктов, содержащей 539,6 г = 91% циклододека-1*E*,5*E*,9*E*-триена.

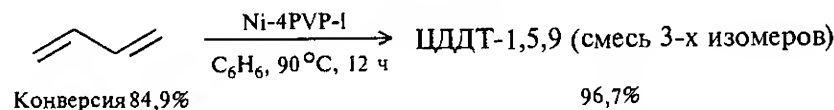
#### Способ 3 [3]



К суспензии 0,1 г (0,03 ммоль)  $\text{Mn}(\text{асас})_2$  и эквимольного количества активатора  $\text{SbPh}_3$  в 2 мл абсолютного ТГФ при  $0^\circ\text{C}$  в токе аргона прикапывают триэтилалюминий ( $\text{Mn}:\text{Sb}:\text{Al} = 1:1:6$ ) и перемешивают при данной температуре 30 мин. Затем раствор катализатора переносят в стальной автоклав емкостью 20 см<sup>3</sup>, куда предварительно помещают 100 мл бутадиена и нагревают при  $120^\circ\text{C}$  в течение 5 ч. Автоклав

охлаждают, катализат разбавляют 10 мл  $\text{CHCl}_3$  и промывают последовательно 5%-м раствором  $\text{HCl}$  и водой. Органический слой сушат сульфатом магния. После удаления растворителя, согласно ГЖХ, остаток составляют 96% ЦДДТ-1*E*,5*E*,9*E*-триена, 3% ВЦГ, 1% ЦОД-1,5.

#### Способ 4 [5]



**Получение катализатора Ni-4PVP-I.** 1,2 г 4-PVP-I\* и 0,26 г (1 ммоль)  $\text{Ni}(\text{асас})_2$  перемешивают в течение 6 ч в 30 мл ТГФ для ускорения набухания полимера, адсорбирующего никелевое соединение. Суспензию охлаждают до  $-20^\circ\text{C}$ , а затем добавляют 1,3 г (10 ммоль) моноэтоксидиэтилалюминия, растворенного в 5 мл ТГФ. Реакционной смеси дают нагреться до комнатной температуры, затем перемешивают еще 12 ч. Коричневый полимер фильтруют в атмосфере аргона, промывают толуолом до прекращения окрашивания последнего, после чего сушат в вакууме при комнатной температуре. Получают 1,5 г светло-коричневого катализатора, содержащего 0,57 ммоль  $\text{Ni}$  (определено методом атомной адсорбционной спектроскопии после разрушения катализатора смесью конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4/40\%$  (об.)  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

В 70 мл абсолютного бензола суспендируют 1,5 г Ni-4PVP-I, затем переносят в алюминиевый автоклав емкостью 200 мл, где после охлаждения до  $-78^\circ\text{C}$  конденсируют 64,4 г (1,19 моль) сухого бутадиена. Автоклав герметизируют, после чего встряхивают (перемешивают содержимое) при  $90^\circ\text{C}$  в течение 12 ч. По окончании реакции автоклав охлаждают до комнатной температуры, удаляют избыток бутадиена, реакционную смесь фильтруют. Катализатор промывают 20 мл бензола (см. ниже Регенерация катализатора). Объединенный фильтрат и промывные растворы перегоняют при нормальном давлении: отгоняют растворитель, а также 0,48 г ЦОД-1,5 и 0,32 г ВЦГ. Перегонкой в интервале температур  $40-50^\circ\text{C}/0,01$  мм рт. ст. получают 51,9 г целевого циклододекатриена-1,5,9 в виде трех изомеров (*E,E,E*–76,4%; *E,E,Z*–7,9%; *E,Z,Z*–10,6%); 2,0 г составляют высшие олигомеры. Конверсия бутадиена составляет в первом цикле 84,9%.

**Регенерация катализатора.** Оставшийся в автоклаве катализатор после реакции промывают бензолом (50 мл × 3). Затем в

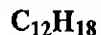
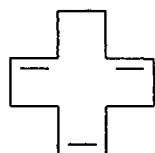
\* Линейный поли(4-винилпиридин/10%-й стирол) (4PVP-I) перекристаллизовывают из смеси этанол/диэтиловый эфир для получения бесцветного твердого вещества; сушат в вакууме при  $80^\circ\text{C}$ .

автоклав добавляют порцию свежего бензола, после чего катализатор подвергают реактивации при комнатной температуре моноэтоксидиэтилалюминием (1,3 г = 10 ммоль). Автоклав охлаждают до  $-78^{\circ}\text{C}$  и конденсируют новую порцию бутадиена (48,6 г = 0,90 моль). После окончания реакции реакционную смесь (растворитель с продуктами реакции) удаляют и т. д. (конверсия бутадиена во втором цикле составляет 74,5%, в третьем – 65,2%, в четвертом – 56,2% при использовании в реакции одного и того же количества бутадиена).

#### Литература

1. Толстиков Г.А., Джемилев У.М., Рутман Г.И. и др. А.с. СССР № 634548 (1978).
2. Толстиков Г.А., Джемилев У.М., Юрьев В.П. и др. А.с. СССР № 558491 (1977).
3. Tolstikov G.A., Dzhemilev U.M., Rutman G.I. et al. Pat. Ger. 2 933852 (1981). С.А. 1981. V. 95, 42489h.
4. Вострикова О.С., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М., Толстиков Г.А. // Нефтехимия, 1978. Т. XVIII. № 3. С. 380.
4. Breil H., Heimbach P., Kröner M. et al. // Makromol. Chem. 1963. V. 69. P. 18.
5. Schuchardt U., Dias E.N. // J. Mol. Cat. 1989. V. 55. № 1-3. P. 340.

#### ЦИКЛОДОДЕКА-1Z,5E,9E-ТРИЕН



$$M = 162,2742$$

$$T. \text{ кип. } 98-99^{\circ}\text{C}/10 \text{ мм рт. ст. [6, 7]}$$

$$115^{\circ}\text{C}/20 \text{ мм рт. ст. [1]}$$

$$241,5^{\circ}\text{C}/760 \text{ мм рт. ст.}$$

$$106-108^{\circ}\text{C}/21 \text{ мм рт. ст. [6]}$$

$$T. \text{ пл. } -16,8^{\circ}\text{C}$$

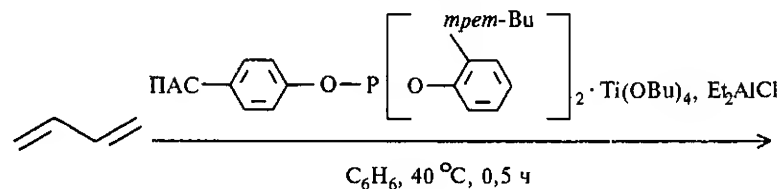
$$n_D^{20} = 1,5078 [1, 7]$$

$$1,5179 [6]$$

$$d_4^{20} = 0,8940 [6]$$

#### Получение

##### Способ 1 [1]



Смесь мономеров – 24 г бутилакрилата, 7,5 г акриловой кислоты и 0,25 г метилолакриламида – загружают в колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и трубкой для подачи аргона. В колбе предварительно растворяют 15 г лаурилсульфоната натрия в 50 мл воды. Смесь нагревают до  $70^{\circ}\text{C}$  в течение 8 ч, добавляя постепенно водный раствор 0,4 г персульфата калия. К образовавшемуся латексу добавляют 2,5 г 50%-го раствора фенолформальдегидной смолы (степень олигомеризации 2-6).

После тщательного перемешивания в течение 1 ч смесь переносят в кювету и высушивают 5-6 ч при  $80^{\circ}\text{C}$  до образования прозрачной темно-красной полимерной массы. Полимер гранулируют до размера гранул 0,5 – 1,0 мм. Гранулированный полимер вносят в колбу, куда предварительно загружают 100 мл абсолютного бензола и 25 мл трихлорида фосфора. Колба снабжена обратным холодильником и трубкой для подачи аргона. Смесь нагревают до кипения растворителя и проводят фосфорилирование полимера в течение 3 ч при  $80^{\circ}\text{C}$ .

После декантации растворителя с гранул полимера его высушивают в вакууме. Сухие гранулы полимера (34 г) помещают в колбу, содержащую 15 г 2-*tert*-бутилфенола в 300 мл бензола. Смесь нагревают до  $60^{\circ}\text{C}$  при интенсивном перемешивании, пропускавая через колбу аргон в течение 6 ч, после чего гранулы переносят в экстрактор Сокслета и промывают чистым бензолом 6 ч. Затем гранулы полимера обрабатывают в конической колбе 1%-м раствором  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  в 200 мл бензола, после чего промывают бензолом в экстракторе Сокслета от химически не связанного с полимерным носителем  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  и сушат в вакууме. Получают полимерный комплекс 1 тетрабутоксититана на основе полиакрилового сополимера (ПАС), модифицированного фенилди(2-*tert*-бутилфенил)фосфитами, при содержании титана и фосфора 1,6 и 3,2% (масс.) соответственно.

Аналогично получают фосфорилированный полимер-носитель, обрабатывая полимер 2,2'-метил-бис(6-*tert*-бутилфенолом). Условия нанесения  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  аналогичны описанным. Получают полимерный комплекс 2 тетрабутоксититана на основе полиакрилового сополимера, модифицированного фенилди[2,2'-метил-бис(-6-*tert*-бутилфенил)]фосфитами при содержании титана и фосфора 1,6 и 3,4% (масс.) соответственно.

В термостатируемый реактор загружают 0,1 г полимерного комплекса 1 (комплекса 2). Затем реактор продувают чистым и сухим аргоном, вводят 10 мл бензола и 0,7 ммоль  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  в бензоле. Активацию полимерного комплекса проводят в атмосфере бутадиена-1,3, которым вытесняют аргон в течение 1 ч. Затем

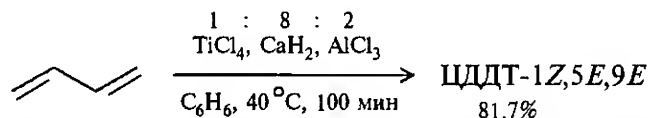


**Таблица 32**  
**Параметры тримеризации бутадиена в зависимости от условий проведения реакции**

Катализатор (комплекс)	Время, ч	Ti/Al (моль/моль)	T, °C	Выход, % (масс.)	Скорость накопления, г/г Ti · ч
2	0,5	1/6	45	100	16,2
1	0,5	1/6	45	100	12,9
2	0,5	1/6,4	40	98	21,9

сливают раствор с гранул полимерного комплекса, вводят 10 мл бензола и раствор  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  в бензоле (мольное соотношение  $\text{Ti} : \text{Al} = 1 : 6$ , давление бутадиена 400 мм рт. ст.). Анализ продуктов олигомеризации проводят методом ГЖХ. Условия проведения реакции приведены в табл. 32.

#### Способ 2 [2]



**Внимание!** Все используемые в реакции реактивы не должны содержать даже следов влаги. Реакцию проводят в атмосфере сухого инертного газа – чистый азот или аргон.

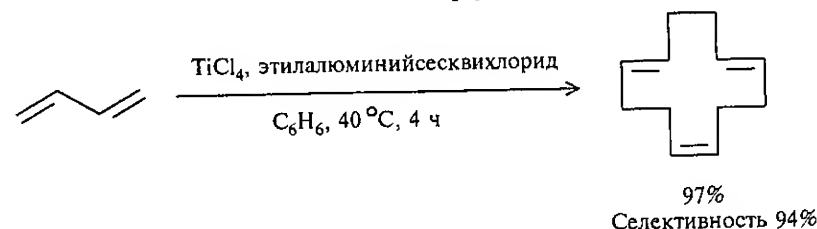
В однолитровую четырехгорлую колбу, снабженную внутренним термометром, мешалкой, газоподводящей трубкой и обратным холодильником, присоединенным к счетчику пузырьков (вазелиновое масло), помещают 400 мл безводного бензола, в котором суспендируют тонкую взвесь 160 ммоль гидроксида кальция и 40 ммоль безводного хлорида алюминия. Реакционную смесь в атмосфере инертного газа перемешивают 3 ч, затем добавляют 3,8 г (20 ммоль) тетраоксида титана. После получасового интенсивного перемешивания доводят температуру до 40 °C, после чего водяную баню заменяют на ледяную.

Продолжая перемешивание и сильно охлаждая колбу, подают в нее ток сухого бутадиена (279 г) таким образом, чтобы счетчик пузырьков не регистрировал выделение какого-либо газа. Через 40 мин прекращают подачу газа в реакционную смесь и для завершения реакции перемешивают смесь еще 1 ч. Затем добавляют 50 мл ацетона и отфильтровывают выпавший полибутадиен (34 г = 12,2%). Остаток перегоняют в вакууме.

Смесь перегоняют при 20 мм рт. ст. Собирают целевой циклододека-1Z,5E,9E-триен (228 г = 81,7%), отбирая фракцию в интервале 110–120 °C. Чистоту продукта определяют газохрома-

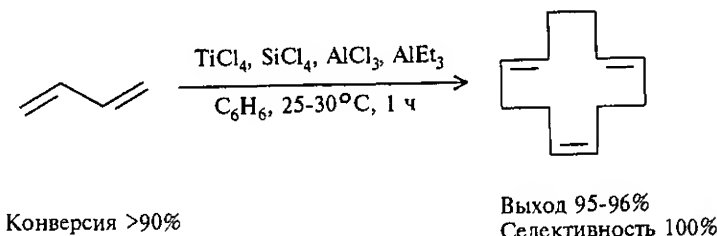
тографически. В случае необходимости перегоняют еще раз на 20-сантиметровой колонке Вигре. Наряду с указанными продуктами из реакционной смеси выделяют 1,4% (4 г) олигомеров  $\text{C}_8$  (17% ВЦГ и 83% ЦОД), а также 4,7% (13 г) высших олигомеров.

#### Способ 3 [3]



В 340 ч. абсолютного бензола растворяют 6,4 ч. этилалюминийсесквихлорида, которым затем обрабатывают 0,14 ч.  $\text{TiCl}_4$  в 10 ч. бензола при 40 °C, после чего при заданной температуре в систему подают 520 ч. бутадиена в течение 4 ч. После перегонки с водяным паром получают 489 ч. целевого продукта и 15 ч. нелетучих полибутадиенов. Концентрация  $\text{TiCl}_4$  должна быть 0,25–5,7 ммоль на 1 кг растворителя, а этилалюминийсесквихлорида – 67–143 ммоль на 1 кг растворителя.

#### Способ 4 [4]



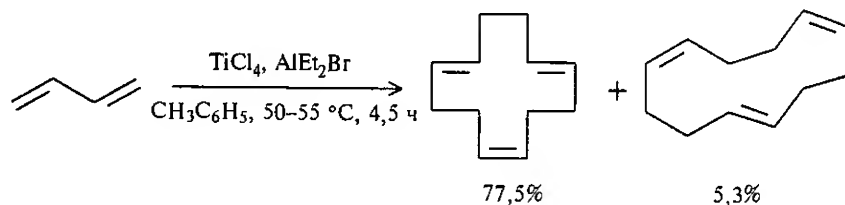
В реакционный сосуд с механической мешалкой, рубашкой для охлаждения и барботером для ввода бутадиена, в ток аргона вводят 25 мл абсолютного бензола, не содержащего сернистых соединений, 0,25 г  $\text{SiCl}_4$ , 1,8 г  $\text{AlCl}_3$  и 1,6 мл  $\text{AlEt}_3$ . Смесь перемешивают 15 мин при 20 °C и медленно из шприца прибавляют 1,188 г  $\text{TiCl}_4$ , поддерживая температуру 20–22 °C. Образовавшийся коричневый комплекс перемешивают в токе аргона 1 ч при 20 °C. Затем аргон вытесняют бутадиеном, высушенным перегонкой над  $\text{Al}(\text{изо-Bu})_3$ . В реакционный сосуд пропускают бутадиен с такой скоростью, чтобы он весь поглощался. Температуру поддерживают < 30 °C, охлаждая сосуд проточной водой.

Через 1 ч поглощение бутадиена прекращается. Каталитический комплекс разлагают, добавляя в реакционный сосуд 10 мл ацетона. Целевой продукт выделяют вакуумной перегонкой (15 мм рт. ст.) и очищают с помощью препаративной ГЖХ (чистота 99,7%). Содержание полимеров в остатке 2,5 г.

#### Способ 5 [5]

См. Циклогексадека-1*E*,5*E*,9*E*,13*E*-тетраен,  $C_{16}H_{24}$ . [Другие циклы] (Способ 2).

#### Способ 6 [6]

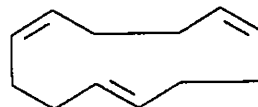


К 1,5 г  $TiCl_4$  (Т. кип. 136–137 °С) в 100 мл безводного толуола прибавляют 9,6 г диэтилалюминийбромида (Т. кип. 147–148 °С/50 мм рт. ст.) в токе азота и 10 мин перемешивают при 50–55 °С. Затем азот отключают и через барботер в течение 4,5 ч при температуре 50–55 °С пропускают бутадиен с такой скоростью, чтобы он полностью поглощался (всего прореагировало 125,7 г бутадиена). Реакционную массу продувают воздухом, фильтруют через слой (3 см) оксида алюминия. Растворитель удаляют, остаток перегоняют. Получают 97,4 г циклододека-1*Z*,5*E*,9*E*-триена (фракция 1) и 5,3% (6,7 г) циклододека-1*Z*,5*Z*,9*E*-триена (фракция 2, Т. кип. 156–158 °С/21 мм рт. ст.,  $n_D^{20} = 1,5128$ ;  $d_4^{20} = 0,9270$ ).

#### Литература

1. Потапов Г.П., Пунегов В.В., Джемилев У.М. А.с. СССР № 1225834. Б.И. № 15, 1986.
2. Breil H., Heimbach P., Kröner M. e. a. // Makromol. Chem. 1963. V. 69. P. 18. Органикум. М.: Мир, 1979. С. 376.
3. Weber H. Pat. Ger. 1 112069 (1959). С. А. 1962. V. 56, 8593d.
4. Толстиков Г.А., Захаркин Л.И., Джемилев У.М. и др. А. с. СССР № 722891. Б.И. №11, 1980. РЖХим. 1980. Т. 18, П 237П.
5. Джемилев У.М., Губайдуллин Л.Ю., Толстиков Г.А. // Ж. орг. химии. 1976. Т. 12. №1. С. 44.
6. Требоганов А.Д., Мицнер Б.И., Зинкевич Э.П. и др. // Ibid. 1965. Т. 1. №9. С. 1583.
7. Иванов Г.Е. Дисс. на соиск. ... канд. хим. наук. Уфа. ИХ БНЦ УрО РАН. 1975.

#### ЦИКЛОДОДЕКА-1*Z*,5*Z*,9*E*-ТРИЕН



$C_{12}H_{18}$

$M = 162,2742$

Т. кип. 117,5–118 °С/20 мм рт. ст.

244,0 °С/760 мм рт. ст. [2]

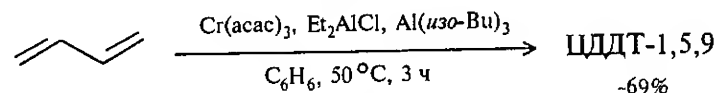
156–158 °С/21 мм рт. ст. [4]

$n_D^{20} = 1,5129$  [2]

$d_4^{20} = 0,9270$  [4]

#### Получение

##### Способ 1 [1]



(Содержание в смеси ЦДДТ-1*Z*,5*Z*,9*E* – 5%)

В стеклянный автоклав, снабженный устройством для введения компонентов катализатора с помощью шприца и промытый сухим очищенным азотом, используя делительную воронку, содержащую  $CaSO_4$  и силикагель в качестве осушителей, загружают 1000 мл очищенного безводного бензола. С помощью шприца в автоклав вводят 7,5 ммоль  $Cr(acac)_3$  (0,5*M* раствор в бензоле), затем триизобутилалюминий (60 ммоль в *n*-гептане) и диэтилалюминийхлорид (30 ммоль в бензоле).

Реакционная смесь приобретает темно-коричневую окраску. После перемешивания в течение 30 мин при 27 °С реакционную смесь нагревают на водяной бане до 50 °С и добавляют жидкий бутадиен (–78 °С). Скорость добавления регулируют таким образом, чтобы за 2 ч в систему было введено 359 г бутадиена. Через час после добавления бутадиена реакционную смесь эвакуируют из автоклава, а катализатор разрушают ацетоном.

Прозрачный зеленый раствор, содержащий продукт реакции, перегоняют с водяным паром для удаления катализатора. Дистиллят сушат  $CaCl_2$  и перегоняют при 63–65 °С/1,6 мм рт. ст. Получают 217 г циклододекатриена-1,5,9, из которых целевой ЦДДТ-1*Z*,5*Z*,9*E* составляет 5%, ЦДДТ-1*Z*,5*E*,9*E* – 29%, ЦДДТ-1*E*,5*E*,9*E* – остальные 66%. Наряду с циклододекатриеном получают 28 г высших олигомеров и около 1 г полимера.

Разделение изомеров ЦДДТ-1,5,9 проводят с помощью ГЖХ при 175 °С на двухметровой колонке, заполненной Карбоваксом

Таблица 33

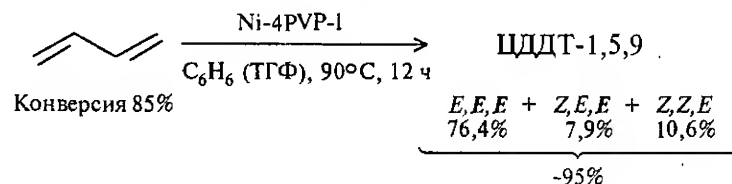
Распределение изомеров ЦДДТ-1,5,9 после фракционирования с помощью ГЖХ

№ образца ЦДДТ-1,5,9	Изомеры, %		
	<i>E,E,E</i>	<i>Z,E,E</i>	<i>Z,Z,E</i>
1	100	—	—
2	4,1	95,9	—
3	4,8	36,0	59,2

1500. Время элюирования составляет для *E,E,E*-, *Z,E,E*- и *Z,Z,E*-изомеров 5,61; 6,59 и 7,10 мин соответственно. После фракционирования с помощью ГЖХ распределение изомеров отвечает указанному в табл. 33.

Концентрирование *Z*-изомера циклододекатриена можно проводить кристаллизацией *E*-изомера при 34 °С с последующим отделением фильтрата, обогащенного *Z*-изомером с 9,1 до 25% [2].

## Способ 2 [3]



Получение катализатора см. Циклододека-1*E*,5*E*,9*E*-триен, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>, [C<sub>12</sub>] (Способ 3).

Все операции выполняют в инертной атмосфере!

В 50 мл бензола суспендируют 1,5 г Ni-4PVP-1 и вносят затем в алюминиевый автоклав емкостью 200 мл, который охлаждают до -78 °С для конденсации 64,4 г (1,19 моль) сухого бутадиена.

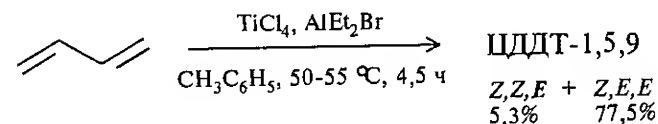
После герметизации автоклав встряхивают в течение 12 ч при 90 °С, затем охлаждают до комнатной температуры. Избыток бутадиена удаляют. Реакционную смесь фильтруют. Катализатор промывают 20 мл бензола. Катализат объединяют с фильтратом и перегоняют при нормальном давлении. Получают погон, который содержит 0,32 г ВЦГ и 0,48 г ЦОД. При 40–50 °С/0,01 мм рт. ст. отгоняют чистый ЦДДТ-1,5,9 (51,9 г). В кубе остаются 2 г высших олигомеров. Скорость конверсии бутадиена составляет 136 г/1 г Ni · ч. Селективность ЦДДТ-1,5,9 составляет 95% при конверсии бутадиена 84,5%.

Реактивация катализатора. По окончании реакции автоклав открывают в токе аргона и с помощью шприца удаляют раствор

для дальнейшей обработки. В автоклав добавляют свежую порцию бензола (50 мл) и катализатор реактивируют при комнатной температуре, добавляя 1,3 г (10 ммоль) EtOAlEt<sub>2</sub>.

Следует отметить, что выход продуктов реакции (30,8 г ЦДДТ-1,5,9, 2 г ВЦГ, 1,5 г ЦОД и 1,5 г высших олигомеров) на реактивированном катализаторе ниже, чем на свежем, почти в 1,5 раза.

## Способ 3 [4]

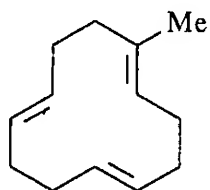


К 1,5 г TiCl<sub>4</sub> (Т. кип. 136–137 °С) в 100 мл безводного толуола в токе аргона или азота прибавляют 9,6 г диэтилалюминийбромида (Т. кип. 147–148 °С/50 мм рт. ст.) и 10 мин перемешивают при 50–55 °С. Затем инертный газ отключают и при 50–55 °С через барботер в течение 4,5 ч пропускают бутадиен с такой скоростью, чтобы он полностью поглощался (всего прореагировало 125,7 г бутадиена). Реакционную массу продувают воздухом и фильтруют через слой (3 см) оксида алюминия. Растворитель удаляют, остаток перегоняют. Первая фракция содержит 77,5% (97,4 г) ЦДДТ-1*Z*,5*E*,9*E*, вторая фракция 5,3% (6,7 г) этого продукта.

## Литература

1. Royston G.C. Pat. US 3 231627 (1966); Pat. France 1 353692 (1964). С. А. 1964. V. 61, 2989a.
2. Breil H., Heimbach P., Kröner M. e. a. // Macromol. Chem. 1963. V. 69. P. 18.
3. Schuchardt U., Dias F.S. // J. Mol. Cat. 1985. V. 29. № 1. P. 145.
4. Требоганов А.Д., Мицнер Б.И., Зинкевич Э.П. и др. // Ж. орг. химии. 1965. Т. 1. №9. С. 1583.

# 1-МЕТИЛЦИКЛОДОДЕКА-1Е,5Е,9Е-ТРИЕН



$C_{13}H_{20}$

$M = 176,301$

Т. кип. 66–68 °С/2 мм рт. ст. [1]

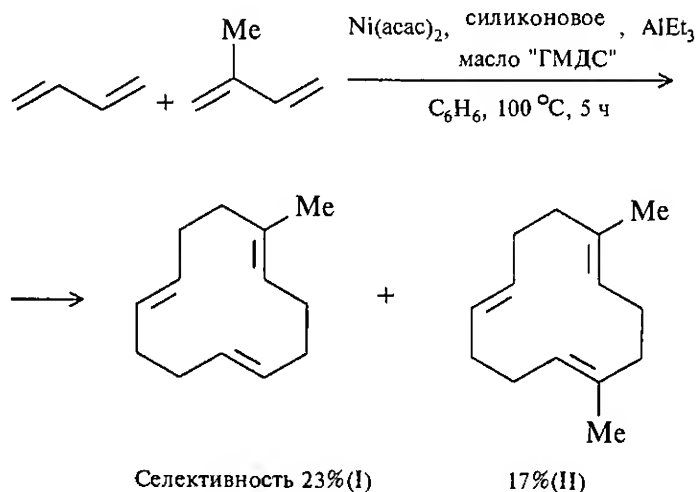
118 °С/14,5 мм рт. ст. [2]

$n_D^{20} = 1,5025$  [1]

1,5048 [2]

## Получение

### Способ 1 [1]

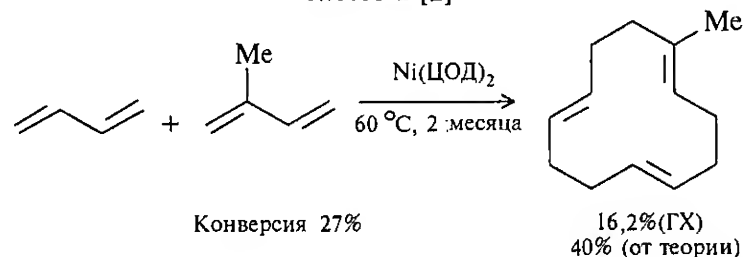


К раствору 2,57 г (0,01 моль)  $Ni(acac)_2$  в 30 мл абсолютного бензола добавляют при перемешивании в инертной атмосфере 0,01 моль кремнийорганического модификатора (силиконовое масло марки "ГМДС") и 0,02 моль бутадиена. Полученную смесь охлаждают до 0–5 °С и медленно при перемешивании магнитной мешалкой прикапывают 0,03 моль триэтилалюминия.

Раствор катализатора перемешивают в сосуде для приготовления катализатора еще 1 ч и затем переносят в автоклав из нержавеющей стали, куда предварительно помещают 200 г смеси бутадиена/изопрена в соотношении 6 : 1.

Содержимое автоклава нагревают до 100 °С и выдерживают в течение 5 ч. Затем автоклав охлаждают. Катализатор разлагают добавлением спирта, растворитель отгоняют. Содержание олигомеров в смеси (общий выход 84%) : 1-метил-ЦДДТ-1Е,5Е,9Е (I, 23%), 1,5-диметил-ЦДДТ-1Е,5Е,9Е (II, 17%), ЦДДТ-1Е,5Е,9Е (III, 42%), 1,5-ди(4-метилпентен-3-ил-1)октадиен-1,5 (1%), ЦОД-1,5 и ВЦГ (9 и 8% соответственно). Целевой продукт I, а также II (Т. кип. 78 – 82 °С/2 мм рт. ст.,  $n_D^{20} = 1,5037$ ) и III выделяют из смеси ректификацией на колонке с последующим разделением с помощью препаративной ГЖХ.

### Способ 2 [2]



Смесь 18 г (65,5 ммоль)  $Ni(COD)_2$ , 1082 г изопрена и 2000 г бутадиена выдерживают в автоклаве в течение двух месяцев при 60 °С. Затем автоклав охлаждают, катализатор разрушают воздухом и 2 М  $HCl$ . После соответствующей обработки получают 1383 г продукта, из которых, согласно ГХ, 224,7 г (16,2%) составляет целевой 1-метил-ЦДДТ-1Е,5Е,9Е и 80,4 г (5,8%) 1-метил-ЦДДТ-1Z,5Е,9Е. Общий выход 1-метил-ЦДДТ-1,5,9 в расчете на превращенный изопрен составляет 40%\*.

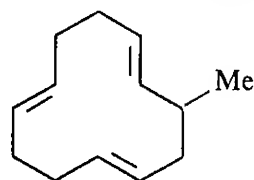
Одновременно в реакционной смеси содержится 47,6 г (3,3%) ВЦГ, 77,6 г (5,6%) дипрена, 35,8 г (2,6%) ЦОД, 27,7 г (2%) дипентена, 601,3 г (43,6%) изомеров ЦДДТ-1,5,9, 24,5 г (1,7%) диметильных производных ЦДДТ-1,5,9, 181,2 (13,1%) высших олигомеров, а также неидентифицированные продукты. Выделение продуктов из реакционной смеси осуществляют с помощью препаративной газовой хроматографии.

\* Общий выход 1-метил-ЦДДТ-1,5,9 считают по выходу 1-метил-циклододекана ( $n_D^{20} = 1,4718$ ) после гидрирования реакционной массы.

## Литература

1. Иванов Г.Е. Дисс. на соиск. ... канд. хим. наук. Уфа, ИХ БНЦ УрО РАН. 1975.
2. Studiengesellschaft Kohle m.b.H. Apple 6 613754 Neth. (1967); Wilke G., Heimbach P. Pat. Offen. 1 793770 (1975). С. А. 1967. V. 67, 73242у; Pat. US 3 586727 (1971). РЖХим. 1972. Т. 5, Н137П.

### 3-МЕТИЛЦИКЛОДОДЕКА-1Е,5Е,9Е-ТРИЕН



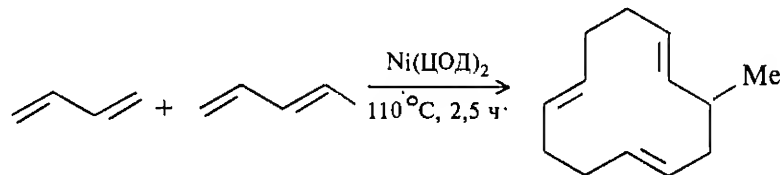
$C_{13}H_{20}$

$M = 176,301$

Т. кип.  $105^{\circ}C/10$  мм рт. ст. [1]

$n_D^{20} = 1,4968$

#### Получение [1]



Конверсия 29%

53% (от теории)

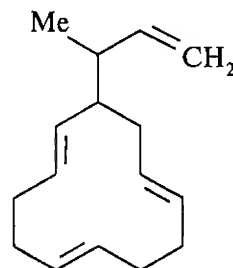
Смесь 18 г (65,5 ммоль)  $Ni(ЦОД)_2$ , 1080 г пиперилена и 2000 г бутадиена в течение 60 мин при  $110^{\circ}C$  прокачивают через проточный реактор, представляющий медную капиллярную трубку вместимостью 2 л, помещенную в баню с обогревом. Трубка на конце имеет вентиль (запорный или разряжающий, на 50 атм). Общее время реакции 2,5 ч.

Полученную реакционную массу охлаждают, нейтрализуют воздухом до обесцвечивания. Выпавший гидроксид никеля отделяют центрифугированием. Остаток перегоняют. Получают 1514 г продукта, из которых 8,6% (130,0 г) составляет целевой 3-метилциклододека-1Е,5Е,9Е-триен. Последний выделяют дистиляцией с чистотой 92% (8% – примесь ЦДТ-1Е,5Z,9Z). Одновременно в реакционной смеси получают 119,2 г (7,9%) ВЦГ, 26,6 г (5,7%) ЦОД, 1057,3 г (69,8%) ЦДТ-1,5,9, 1,7 г (0,1%) 3-метил-ЦОД-1,5, 40,0 г (2,6%) высших олигомеров, а также неидентифицированные продукты.

## Литература

1. Studiengesellschaft Kohle m. b. H. Apple. Neth. 6 613754 (1967); Wilke G., Heimbach P. Pat. Offen 1 793770 (1975). С. А. 1967. V. 67, 73242у; Pat. US 3 586727 (1971). РЖХим. 1972. Т. 5, Н137 П.

### 3-(1-МЕТИЛПРОПЕН-2-ИЛ-1)ЦИКЛОДОДЕКА-1Е,5Е,9Е-ТРИЕН

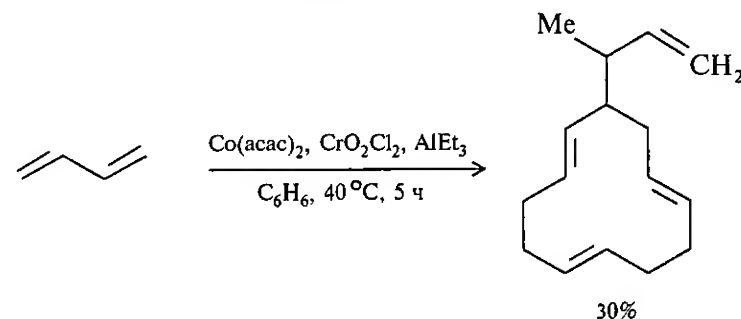


$C_{16}H_{24}$

$M = 216,3656$

Т. кип.  $110-115^{\circ}C/1,5$  мм рт. ст. [1]

#### Получение [1]



В реактор емкостью 150 мл, пригодный для работы под давлением и продутый азотом, вносят 50 мл абсолютного бензола, 0,5 ммоль ацетилацетоната кобальта и 0,1 ммоль  $CrO_2Cl_2$ . Массу охлаждают до  $-10^{\circ}C$  и при перемешивании вносят 4 ммоль  $AlEt_3$  и 7 г бутадиена. Содержимое (автоклава) реактора перемешивают и нагревают при  $40^{\circ}C$  в течение 5 ч. После охлаждения катализатор разлагают метанольным раствором  $HCl$  и после фракционирования получают 2,1 г (30%) целевого продукта, а также 1,8 г циклододека-1Е,5Е,9Е-триена; 2 г составляет высококипящий остаток.

#### Другие способы

Аналогично описанной выше методике получают целевой продукт, но с более высоким выходом, по реакции соолигомеризации бутадиена и 3-метилгептатриена-1,4,6 (см. табл. 34).

Таблица 34

Выход (1-метил-пропен-2-ил-1)додека-1Е,5Е,9Е-триена в зависимости от условий реакции сополимеризации бутадиена (БД) и 3-метилгептатриена-1,4,6 (МГТ)

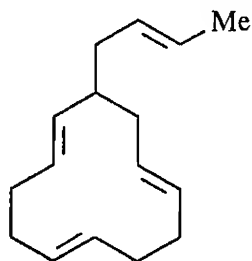
БД, г	МГТ, г	Растворитель, мл	t, °C	Катализатор (ммоль)			Выход*, % (г)
				Комплекс	Лиганд	Восстановитель	
5	7	Толуол, 50	8	Ti(PhO)Cl <sub>3</sub> 1	SbPh <sub>3</sub> 1	AlEt <sub>2</sub> Cl 4	44,2 (5,3)
5	7	Бензол, 50	8	Ti(BuO)Cl <sub>3</sub> 1	PPh <sub>3</sub> 1,5	То же 4	41,0 (4,9)
5	8	Бензол, 50	8	Ti(BuO) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 1	SbEt <sub>3</sub> 0,8	Al(изо-Bu) <sub>2</sub> Cl 6	45,0 (5,4)

\*Выход рассчитан на исходные реагенты.

## Литература

1. Morikawa H. Pat. US 3 658926 (1972). С. А. 1972. V. 77, 36001e. РЖХим. 1973. Т. 5, Н 140П.

## 3-(БУТЕН-2Е-ИЛ-1)ЦИКЛОДОДЕКА-1Е,5Е,9Е-ТРИЕН

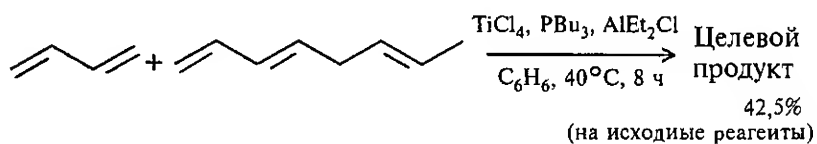
C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>

M = 216,3656

Т. кип. 110–120 °C/1,5 мм рт. ст. [1]

## Получение

## Способ 1 [1]



В автоклав для работы под давлением емкостью 150 мл, промытый аргоном, помещают 50 мл абсолютного бензола, 1 ммоль тетрахлорида титана и 1 ммоль трибутилфосфина. Затем, охлаждая систему до –10 °C, в автоклав добавляют 4 ммоль диэтилалюминийхлорида, 7 г *n*-октатриена-1,3,6 и 5 г бутадиена. Полученную смесь нагревают до 40 °C и выдерживают при переме-

шивании 9 ч. После охлаждения автоклава катализатор нейтрализуют метанольным раствором HCl. Концентрированием растворителя с последующей фракционированной дистилляцией в вакууме получают 5,1 г целевого продукта.

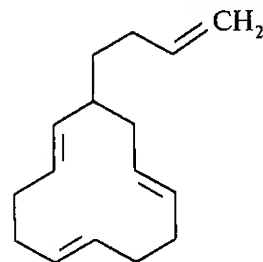
## Способ 2 [1]

Аналогично по описанной выше методике из 5 г бутадиена и 8 г *n*-октатриена-1,3,6, используя каталитическую смесь TiBr<sub>2</sub> (1 ммоль), SbPh<sub>3</sub> (0,5 ммоль) и AlEt<sub>2</sub>Cl (4 ммоль), получают целевой продукт с выходом 40% (5,2 г).

## Литература

1. Morikawa H. Pat. US 3 658926 (1972). С. А. 1972. V. 77, 36001e. РЖХим. 1973. Т. 5, Н 140П.

## 3-(БУТЕН-3-ИЛ-1)ЦИКЛОДОДЕКА-1Е,5Е,9Е-ТРИЕН

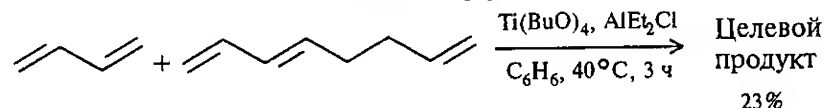
C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>

M = 216,3656

Т. кип. 110–115 °C/1,5 мм рт. ст. [1]

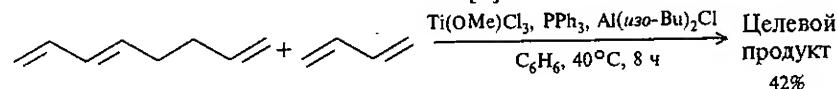
## Получение

## Способ 1 [1]



В сосуд емкостью 150 мл, пригодный для работы под давлением и продуваемый азотом, помещают 50 мл бензола и 1 ммоль Ti(BuO)<sub>4</sub>. Смесь охлаждают до –10 °C и осторожно при перемешивании добавляют 10 ммоль AlEt<sub>2</sub>Cl. Затем в сосуд добавляют 7 г октатриена-1,3,7 и 5 г бутадиена-1,3. Реакционную смесь нагревают при 40 °C в течение 3 ч. По окончании реакции катализатор разлагают добавлением метанольного раствора HCl и после фракционирования получают 2,8 г (23% на исходные реагенты) целевого продукта.

## Способ 2 [1]



В автоклав для работы под давлением емкостью 150 мл, предварительно промытый азотом, помещают 50 мл абсолютно-го бензола, 1 ммоль трихлорметоксититана и 1 ммоль трифенилфосфина. Затем автоклав охлаждают до  $-10^{\circ}\text{C}$  и при перемешивании добавляют осторожно (по каплям!) 6 ммоль диизобутилалюминийхлорида, 10 г *n*-октатриена-1,3,7 и 5 г бутадиена-1,3. Полученную смесь нагревают при перемешивании до  $40^{\circ}\text{C}$  и выдерживают 8 ч.

По окончании реакции автоклав охлаждают до комнатной температуры, катализат нейтрализуют метанольным раствором HCl. После концентрирования растворителя перегонкой в вакууме получают 6,3 г целевого продукта (42% на загруженные реагенты).

#### Другие способы

Возможность получения целевого продукта показана в табл. 35.

Таблица 35

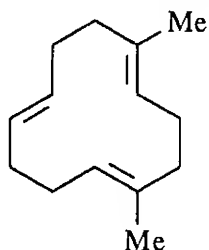
Выход 3-(бутен-3-ил-1)циклододека-1Е,5Е,9Е-триена в зависимости от условий реакции сополимеризации бутадиена (БД) и *n*-октатриена-1,3,7 (ОТ)

БД, г	ОТ, г	Растворитель, мл	t, ч	Катализатор (ммоль)			Выход, % (г)
				Комплекс	Лиганд	Восстановитель	
5	7	Бензол, 50	8	Ti(BuO)Cl <sub>3</sub>	PEt <sub>3</sub>	AlEt <sub>2</sub> Cl	40,0 (4,8)
5	7	Толуол, 50	8	Ti(EtO) <sub>4</sub>	Et <sub>2</sub> S	Этилалюминий-сесквихлорид	35,0 (4,2)

#### Литература

1. Morikawa H. Pat. US 3 658926 (1972). С. А. 1972. V. 77, 36001e. РЖХим. 1973. Т. 5, Н 140П.

#### 1,5-ДИМЕТИЛЦИКЛОДОДЕКА-1Е,5Е,9Е-ТРИЕН



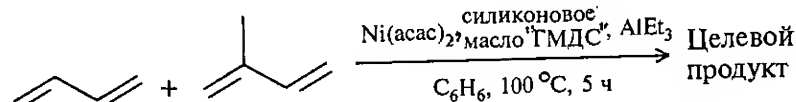
$\text{C}_{14}\text{H}_{22}$

$M = 190,3278$

Т. кип.  $78-82^{\circ}\text{C}/2\text{ мм рт. ст. [1]}$

$n_D^{20} = 1,5037$

#### Получение [1]



Селективность 25%

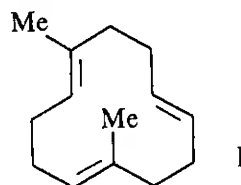
[Описание методики приготовления катализатора и проведения эксперимента см. 1-Метилциклододека-1Е,5Е,9Е-триен (Способ 1),  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}$ , [C12].]

Приготовленный раствор катализатора переносят в автоклав, куда предварительно помещают 200 г смеси бутадиен/изопрен в соотношении 3:1. После разложения катализатора и удаления растворителя получают смесь олигомеров (общий выход 71%), содержащую 1,5-диметилциклододека-1Е,5Е,9Е-триен (I, 25%), 1-метил-ЦДТ-1Е,5Е,9Е (II, 17%), ЦДТ-1Е,5Е,9Е (III, 39%), а также ЦОД-1,5 (11%), ВЦГ (7%) и небольшое количество 1,5-ди(4-метилпент-3Е-ен-1-ил)окта-1Z,5Z-диен (~1%). Целевой продукт I, а также II (Т. кип.  $66^{\circ}\text{C}/2\text{ мм рт. ст.}$ ,  $n_D^{20} = 1,5025$ ) и III выделяют из смеси сополимеров ректификацией на колонке с последующим разделением методом препаративной ГЖХ.

#### Литература

1. Иванов Г.Е. Дисс. на соиск. ... канд. хим. наук. Уфа, ИХ БНЦ УрО РАН. 1975.

#### 1,6-ДИМЕТИЛЦИКЛОДОДЕКА-1Е,5Е,9Е-ТРИЕН



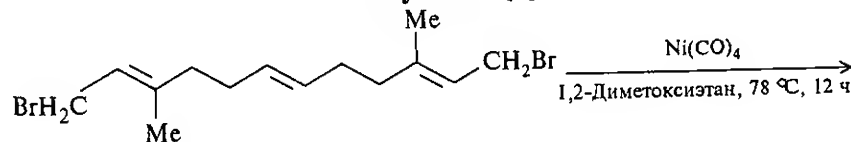
$\text{C}_{14}\text{H}_{22}$

$M = 190,3278$

Т. бани  $100^{\circ}\text{C}/6\text{ мм рт. ст. [1]}$

Бесцветное масло.

#### Получение [1]



→ Целевой продукт +  $\text{NiBr}_2$  +  $\text{CO}$

63-68%

## Общая методика работы с карбонил никеля [2]

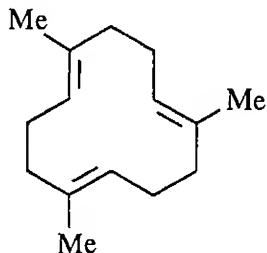
Осторожно! Карбонил никеля  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  – низкокипящая жидкость, чрезвычайно ядовита и горюча. Следует хранить в цилиндрических емкостях в количествах не более 450 г под подушкой монооксида углерода. Целесообразно взвешивать жидкий  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , передавливая реактив непосредственно из сосуда для хранения в капельную воронку, помещенную в стакан со льдом, который устанавливают на чашку весов. Это позволяет избежать спонтанного воспламенения при соприкосновении  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  с воздухом. Работать необходимо в хорошо проветриваемом помещении с хорошей тягой, соблюдая меры предосторожности для исключения попадания реактива на кожу!

К раствору 1,12-дибром-3,10-диметилдодека-2Е,6Е,10Е-триена в 1,2-диметоксиэтаноле при перемешивании в инертной атмосфере и 78 °С медленно добавляют раствор карбонила никеля (избыток) в 1,2-диметоксиэтаноле, после чего смесь продолжают нагревать 12 ч. Растворитель удаляют при пониженном давлении. Затем проводят разделение эфирной и водной части реакционной массы. При перегонке органического слоя (Т. бани 100 °С/6 мм рт. ст.) получают целевой продукт с выходом 63–68%. Согласно данным ЯМР  $^1\text{H}$ , полученный продукт представляет смесь Е,Е,Е- и Z,Е,Е-изомеров в соотношении 2:1. Выделение Е,Е,Е-изомера проводят с помощью колоночной хроматографии (10%  $\text{AgNO}_3$  на силикагеле).

## Литература

1. Corey E.J., Hamanaka E./J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 8. P. 1641.
2. Webb I.D., Borchardt G.T./Ibid. 1951. V. 73. № 6. P. 2654.

## 1,5,9-ТРИМЕТИЛЦИКЛОДОДЕКА-1Е,5Е,9Е-ТРИЕН



$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$

$M = 204,3546$

Т. пл. 51 °С (этанол) [1]  
43,5 °С (гексан) [4]

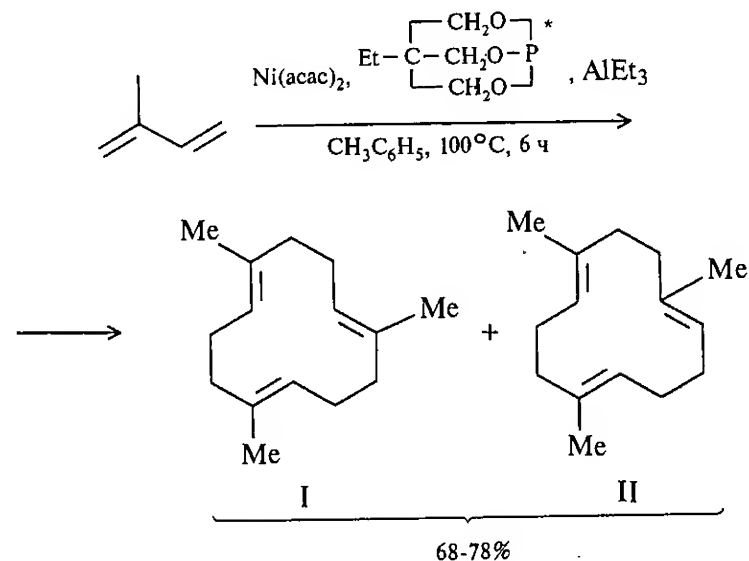
Бесцветные иглы.

ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 840, 2930 ( $\text{C}=\text{CH}$ ), 1390, 1450 ( $\text{CH}_3$ ).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.,  $\text{CDCl}_3$ , 60 МГц): 1,91 с ( $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}$ ); 2,29 м ( $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-$ ); 5,45 т ( $J = 16,0$  Гц,  $\text{C}=\text{CH}-$ ) [4].

## Получение

### Способ 1 [1]



К смеси 0,768 г  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , 0,486 г 1-этил-4-фосфа-3,5,8-триоксацикло[2.2.2]октана и 1 мл изопрена в 15 мл абсолютного толуола при  $-10$  °С в атмосфере сухого аргона при перемешивании добавляют (по каплям!) раствор 0,684 г триэтилалюминия в толуоле (2 мл) и перемешивают полчаса. Полученную каталитическую смесь в токе аргона переносят в металлическую ампулу, куда предварительно помещают 50 мл изопрена. Ампулу герметизируют, нагревают до 100 °С и выдерживают 6 ч.

По окончании реакции катализатор обрабатывают 5 мл этанола, а затем 5%-м раствором  $\text{HCl}$ . Органический слой отделяют, сушат  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Растворитель упаривают. Остаток перегоняют в вакууме. Получают смесь циклических  $\text{C}_6$ - и  $\text{C}_8$ -димеров и линейных димеров и тримеров изопрена (10 г, 30%, Т. кип. 50–60 °С/10 мм рт. ст.), а также циклических тримеров изопрена (Т. кип. 95–98 °С/1 мм рт. ст.)\*\*. Остаток составляет 1 г. Вымораживанием из последней фракции получают 13 г целевого продукта I.

\* 1-Этил-4-фосфа-3,5,8-триоксацикло[2.2.2]октан синтезируют по методике [2] с выходом 60%. Т. кип. 105–106 °С/7 мм рт. ст., Т. пл. 56–57 °С (спирт).

\*\* 1,5,9- и 1,5,10-Изомеры (I и II) триметилциклододека-1Е,5Е,9Е-триена в соотношении от 70:30 до 75:25.

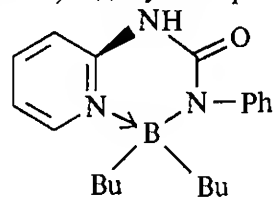


### Способ 2 [1]

Аналогично в тетрагидрофуране или диметилформамиде получают соответственно 7 г (20%) или 9 г (26%) циклических димеров и линейных димеров и тримеров (Т. кип. 50–60 °С/10 мм рт. ст.) и 26 г (78%) или 24 г (70%) циклических тримеров (Т. кип. 95–98 °С/1 мм рт. ст.). Остаток составляет 1 г.

### Способ 3 [1]

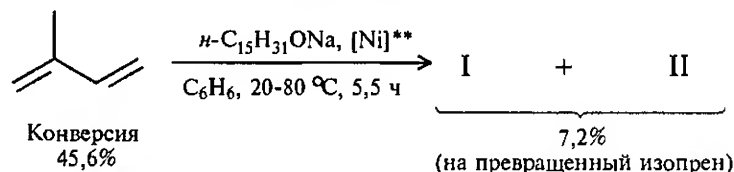
К 0,5 г  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , 0,66 г  $N,N$ -дибутилборил(2-фенилкарбамоиламинопиридината) [3]



и 1 мл изо-

прена в 15 мл абсолютного толуола в токе аргона прибавляют по каплям раствор 0,46 г  $\text{AlEt}_3$  в 2 мл толуола при  $-5^\circ\text{C}$ , перемешивают полчаса и загружают в металлическую ампулу, куда предварительно помещают 50 мл изопрена. Нагревают 6 ч при  $100^\circ\text{C}$ . Реакционную массу обрабатывают обычным способом и получают 5,0 г (15%) циклических димеров и линейных димеров и тримеров (Т. кип. 50–60 °С/10 мм рт. ст.) и 28 г (83%) циклических тримеров (Т. кип. 95–98 °С/1 мм рт. ст.).\* Остаток составляет 1 г. Вымораживанием из последней фракции получают целевой продукт I.

### Способ 4 [4]



В 5-литровый стальной автоклав в токе азота помещают в указанном порядке 1,36 кг (20 моль) изопрена, 120 г (0,48 моль)  $n\text{-C}_{15}\text{H}_{31}\text{ONa}$  и бензольный раствор 0,96 г (0,4 моль) бромодипирида [бис(диэтиламино)фенилфосфин]никеля [4]. Автоклав герметизируют и выдерживают ~5,5 ч, давая температуре под-

\* 1,5,9(10)-Триметилциклододека-1E(Z),5E,9E-триен с преобладанием Z,E,E-изомера.

\*\*  $\text{Ni}(n\text{-C}_{15}\text{H}_{31}\text{O})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{NEt}_2)_2]$  или  $\text{NiBr}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)[\text{PPh}(\text{NEt}_2)_2]$ .

няться с 20 до  $80^\circ\text{C}$ . Автоклав охлаждают, открывают и добавляют 50 мл метанола для дезактивации катализатора.

Остаток изопрена (740 г) возвращают прямой дистилляцией из автоклава в ловушку, охлаждаемую до  $-20^\circ\text{C}$ , при этом в автоклаве остаются 835 г сырых продуктов. Последние эвакуируют из автоклава в ледяную воду (1 л), затем экстрагируют эфиром (1 л×3), эфирный раствор промывают 1%-м раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$  (100 мл×2), 2M раствором  $\text{HCl}$  (100 мл×2), насыщенным раствором бикарбоната натрия ( $\text{NaHCO}_3$ , 200 мл×2) и насыщают солянокислым раствором  $\text{CaCl}_2$ . Растворитель удаляют в вакууме. Вес сырых жидких продуктов 621 г.

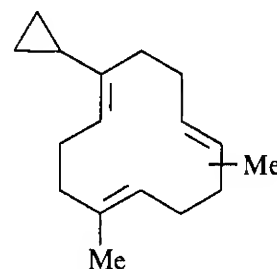
Фракционной дистилляцией жидких продуктов на колонке Видмера (70 см) получают, согласно ГЖХ (капиллярная колонка 45 м×0,5 мм, P-45), фракцию димеров (103 г, 21,2% на превращенный изопрен, Т. кип. 70–95 °С/30 мм рт. ст.), фракцию линейных тримеров (349 г, 71,6%, Т. кип. 97–105 °С/3 мм рт. ст.) и фракцию циклических тримеров (35 г, 7,2%, Т. кип. 107–110 °С/3 мм рт. ст.). Остаток составляет 125 г (20,5%).

Гексановый раствор фракции циклических тримеров (25 г) охлаждают до  $-30^\circ\text{C}$  и выдерживают при этой температуре ночь. Образующиеся кристаллы быстро отфильтровывают при этой же температуре и затем промывают охлажденным гексаном (5 мл×3). Получают (ГЖХ) целевой 1,5,9-триметилциклододека-1E,5E,9E-триен (иглы, 10,7 г, Т. пл.  $43,5^\circ\text{C}$ ).

### Литература

1. Захаркин Л.И., Жигарева Г.Г., Прянишников А.П. // Ж. общ. химии. 1987. Т. 57. № 11. С. 2551.
2. Нифантьев Э.Е., Петрова И.М. // Там же, 1970. Т. 40 № 10. С. 2196.
3. Дорохов В.А., Лавринович Л.И., Бочкарева М.Н. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 6. С. 1340.
4. Akutagawa S., Taketomi T., Kumabayashi H. e. a. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1978. V. 51. № 4. P. 1158.

### 1-ЦИКЛОПРОПИЛ-5,9(8)-ДИМЕТИЛЦИКЛОДОДЕКА-1E,5E,9E-ТРИЕН



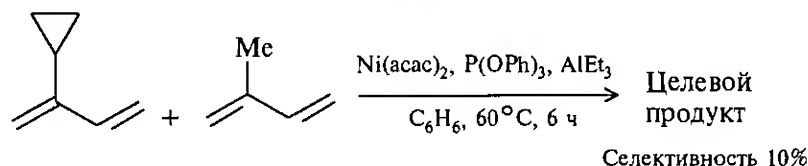
$\text{C}_{17}\text{H}_{26}$

$M = 230,3924$

Т. кип.  $110^\circ\text{C}/1 \text{ мм рт. ст.}$  [1]

$n_D^{20} = 1,5180$

# Получение [1]



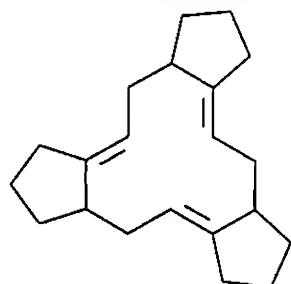
К раствору 3,19 г (12,4 ммоль)  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , 3,85 г (12,4 ммоль)  $\text{P}(\text{OPh})_3$ , 21,7 г (0,32 моль) изопрена в 15 мл абсолютного бензола, охлажденному до 0 °С, при перемешивании в атмосфере аргона осторожно (по каплям!) добавляют 4,25 г (37,3 ммоль)  $\text{AlEt}_3$ . Смесь перемешивают 30 мин, переносят в токе аргона в стальной автоклав емкостью 100 мл, куда затем добавляют 5 г (0,053 моль) циклопропилбутадиена. Температуру в автоклаве поднимают до 60 °С и выдерживают 6 ч.

По окончании реакции катализатор перегоняют с водяным паром. Органический слой отделяют, сушат  $\text{CaCl}_2$ . Растворитель отгоняют на ротаторном испарителе. Остаток перегоняют в вакууме. Получают смесь циклоолигомеров и циклодимеров [дипентен (2,3%), дипрен (2,5%), 1,5-диметил-ЦОД-1,5 (32,5%), 1,5,9-триметил-ЦДТ-1,5,9 (34,7%), 1-циклопропил-5-метил-ЦОД-1,5 (17%) и 1-циклопропил-5,9(8)-диметил-ЦДТ-1,5,9 (10%)]. Общий выход реакционной смеси составляет 75%. Очистку и выделение целевого продукта проводят с помощью препаративной ГЖХ (колонка 8 мм×2,7 м, Карбовакс 27, Т. колонки 50 °С, Т. испарителя 250 °С, газ-носитель гелий, 250 мл/мин).

## Литература

1. Джемилев У.М., Хуснутдинов Р.И., Докичев В.А., Толстиков Г.А., Нефедов О.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 11. С. 2634.

# ТЕТРАЦИКЛО[16.3.0.0<sup>4,8</sup>.0<sup>11,15</sup>]ГЕНЭЙКОЗА-1Е,8Е,15Е-ТРИЕН



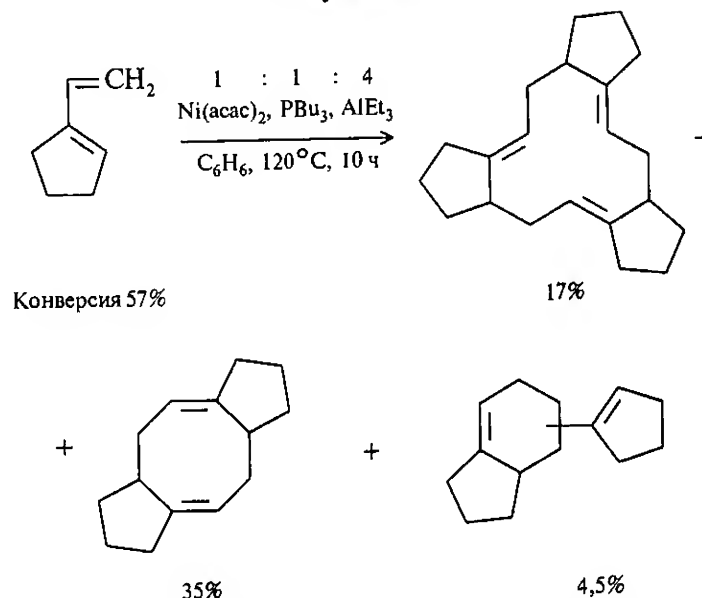
$\text{C}_{21}\text{H}_{30}$

$M = 282,468$

Т. кип. 123 °С/0,05 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,5106$

# Получение [1]

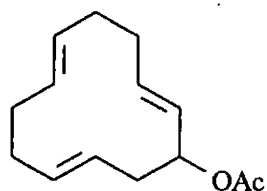


В стеклянный термостатируемый сосуд, снабженный магнитной мешалкой, в токе аргона помещают 0,1 г (0,39 ммоль)  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , эквимольное количество трибутилфосфина, 1 мл 1-винилциклопентена в 5 мл абсолютного бензола. Смесь охлаждают до -5 °С ÷ -10 °С и затем по каплям добавляют 0,2 г триэтилалюминия, после чего смесь перемешивают 30 мин. Полученный раствор катализатора переносят в токе аргона в автоклав из нержавеющей стали емкостью 17 мл, куда затем приливают 2 мл 1-винилциклопентена. Автоклав герметизируют и нагревают при 120 °С в течение 10 ч. Затем автоклав охлаждают, реакционную массу фильтруют через  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10 г, активность III), промывают бензолом. Элюаты объединяют, растворитель упаривают на ротаторном испарителе. Остаток подвергают фракционной дистилляции на колонке Видмера. Целевой продукт выделяют вакуумной перегонкой (17% в расчете на загруженный 1-винилциклопентен), 35% составляет трицикло[9.3.0.0<sup>4,8</sup>]тетрадекадиен-1,8 (Т. кип. 79 °С/0,1 мм рт. ст.,  $n_D^{20} = 1,5000$ ), 4,5% - 2(3)-(циклопентен-1-ил-1)бицикло[4.3.0]нонен-5 (Т. кип. 76 °С/0,1 мм рт. ст.,  $n_D^{20} = 1,4967$ ).

## Литература

1. Джемилев У.М., Губайдуллин Л.Ю., Толстиков Г.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 1, с. 115.

**1-АЦЕТОКСИЦИКЛОДОДЕКА-2Е,6Е,10Е-ТРИЕН**  
[ЦИКЛОДОДЕКА-2Е,6Е,10Е-ТРИЕН-1-ИЛ АЦЕТАТ]

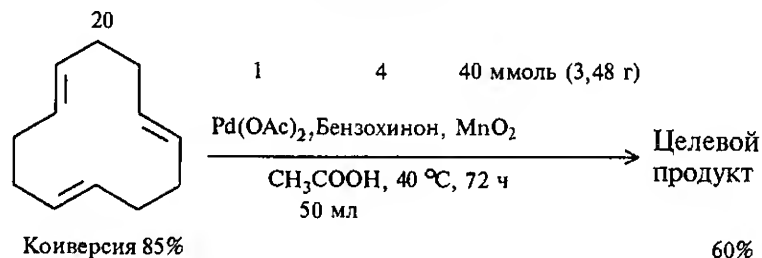


$C_{14}H_{20}O_2$   
 $M = 220,3108$

Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м. д.,  $CDCl_3$ , 200 МГц): 5,40–4,95 м (7H), 2,04 с (3H); 2,47–1,85 м (10H).

Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $\delta$ , м. д.,  $CDCl_3$ , 50 МГц): 170,12; 134,16; 131,50; 130,89; 129,74; 126,11; 75,10; 37,95; 32,30; 32,18; 31,88; 31,81; 21,37.

**Получение [1]**



Общую методику окисления олефинов см. 1-Ацетоксициклопентен-2,  $C_7H_{10}O_2$ , [C5]. Условия реакции, конверсия субстрата

Аллилацетат

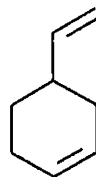
(определена как \_\_\_\_\_) оптимизированы. Выход целевого продукта составляет 60% (2,64 г) при конверсии исходного циклододекатриена 85% (ГЖХ). Выделение и очистку продукта проводят с помощью флеш-хроматографии (гексан:эфир = 95:5, >95% чистоты).

**Литература**

1. Hansson S., Heumann A., Rein T., Akermarck B. // J. Org. Chem. 1990. V. 55. № 3. Р. 975.

**Глава 7**  
**ДРУГИЕ ЦИКЛЫ**

**4-ВИНИЛЦИКЛОГЕКСЕН-1**



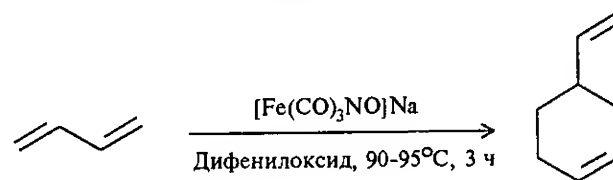
$C_8H_{12}$

$M = 108,1828$   
Т. кип. 128–129 °C [1]  
130–131 °C [3]  
129–130 °C [5]

$n_D^{20} = 1,4650$  [1]  
1,4620 [3]  
1,4638÷1,4646 [5]

**Получение**

**Способ 1 [1]**



Коверсия >95%

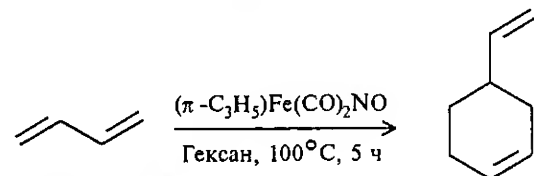
95–100%

**Получение катализатора.** Катализатор готовят простым смешением 3,2 г  $NaNO_2$  в 250 мл абсолютного ацетона и 5 мл  $Fe(CO)_5$  (по каплям из делительной воронки) при постоянном перемешивании в темноте в течение 3 ч при 45 °C. Полученную реакционную массу фильтруют через силикагель, затем упаривают в вакууме (15–20 мм рт. ст.) водоструйного насоса. Полученный сухой остаток используют в качестве катализатора\*.

В автоклав из нержавеющей стали емкостью 2000 мл помещают 2 г сухого катализатора, растворенного в 50 мл дифенилоксида, и 1000 г бутадиена. Температуру в автоклаве поднимают до 90–95 °C и выдерживают в течение 3 ч. (Давление в аппарате при достижении температуры реакции 80–90 °C составляет 10–15 атм, что сильно упрощает технологическую схему производства 4-винилциклогексена-1.) Затем автоклав охлаждают. Катализат перегоняют при атмосферном давлении. Получают 950 г целевого продукта.

\* Катализатор можно использовать в виде ацетонового раствора без последующей стадии выделения сухого катализатора и его очистки.

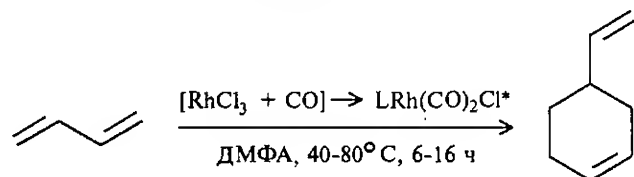
### Способ 2 [2]



Конверсия >97%

Автоклав для работы под давлением емкостью 300 мл или 1 л, инертная атмосфера, охлаждение до  $-78^\circ\text{C}$  при введении катализатора (шприц, растворитель гексан), магнитная мешалка. Идентификация получаемых продуктов с помощью ГЖХ (колонка 12 футов×3/16 дюйма, 15% Апиэзон, Эмбацел,  $130^\circ\text{C}$ ). Выход целевого продукта количественный.

### Способ 3 [3]



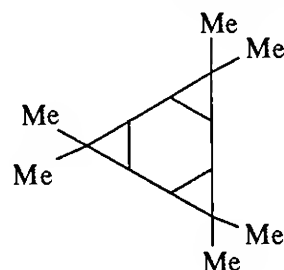
Автоклав емкостью 50 мл, количество катализатора –  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  моль/л в 15–20 мл растворителя. Соотношение кат.:диен = 1:1000. Выделение и идентификацию продукта проводят фракционной разгонкой и с помощью ГЖХ (колонка 120×0,5 см, наполнитель – 20% полиэтиленгликольадипината и 5% стеариновой кислоты на Сферохроме,  $120^\circ\text{C}$ , газ-носитель аргон, 4 л/ч).

### Литература

1. Толстиков Г.А., Джемилев У.М., Иванов Г.Е. и др. А. с. № 539019 (СССР). 1976. Б. И. 1976. № 46. РЖХим. 1977. Т. 14, Н 118П.
2. Candlin J.P., Janes W.H.//J. Chem. Soc. (C). 1968. № 15. P. 1856.
3. Чекрый П.С., Хидекель М.Л., Калечиц И.В. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. № 7. P. 1579.
4. McClevery I.A., Wilkinson Y.W.//Inorg. Synth. 1966. № 8. P. 211.
5. Brenner W., Heimbach P., Hey H. e. a.//Justus Liebig's Ann. Chem. 1969. Bd. 727. S. 161.

\* Лиганд L – бензтриазол, акридин, имидазол, беизимидазол; получение катализатора см. [4].

### 3,3,6,6,9,9-ГЕКСАМЕТИЛ-цис,цис,транс-ТЕТРАЦИКЛО[6.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]НОНАН [ГЕКСАМЕТИЛ-транс-σ-ТРИСГОМОБЕНЗОЛ]



$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$

$M = 204,3546$

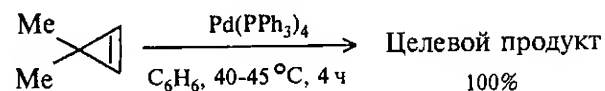
Т. кип.  $76^\circ\text{C}/0,5$  мм рт. ст. [1]

$45\text{--}50^\circ\text{C}/0,1$  мм рт. ст. [2]

Т. пл.  $38^\circ\text{C}$  [1, 2]

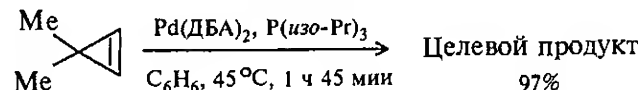
### Получение

#### Способ 1 [1]



К раствору 0,41 г (0,36 ммоль)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  в 25 мл абсолютного бензола при перемешивании в инертной атмосфере добавляют по каплям в течение 2 ч 8 г (118 ммоль) 3,3-диметилциклопропена-1, охлаждая смесь до  $40\text{--}45^\circ\text{C}$ . После смешения реагентов смесь перемешивают еще 2 ч. Затем летучие компоненты отгоняют в вакууме (0,1 мм рт. ст.). Полученный дистиллят фракционируют. Кроме бензола получают 8 г (~100%) целевого трисгомобензола с чистотой 99,2% (ГХ). Оставшийся после отгонки летучих продуктов катализатор (желто-коричневый порошок) пригоден для дальнейшего использования в каталитическом цикле.

#### Способ 2 [2]



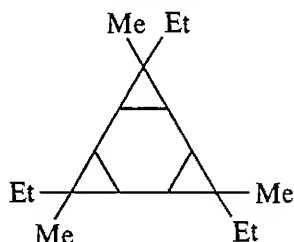
Суспензию 0,68 г (1,2 ммоль)  $\text{Pd}(\text{ДБА})_2$  в 20 мл абсолютного бензола смешивают с 0,19 г (1,2 ммоль) триизопропилфосфина и перемешивают в течение 15 мин. При этом окраска становится желто-красной. Полученный раствор охлаждают до  $-78^\circ\text{C}$  и в течение 45 мин добавляют 16 г (0,236 ммоль) 3,3-диметилциклопропена-1, поддерживая водным охлаждением температуру не выше  $45^\circ\text{C}$ . Раствор затем перемешивают при комнатной температуре в течение 1 ч, после чего при Т. кип. до  $25^\circ\text{C}/0,1$  мм рт. ст. отгоняют 17,9 г бензола. При  $45\text{--}50^\circ\text{C}/0,1$  мм рт. ст. вы-

деляют 15,6 г (99,2%-й чистоты) целевой жидкий продукт с выходом 97%, который в дальнейшем при стоянии кристаллизуется (Т. пл. 38 °С). Оставшийся порошкообразный катализатор красного цвета пригоден для дальнейшего использования.

#### Литература

1. Binger P., Schroth G., McMeeking J.//Angew. Chem. 1974. Bd. 86. № 4. S. 518.
2. Binger P., McMeeking J., Schuchardt U.//Chem. Ber. 1980. Bd. 113. № 7. S. 2372.

#### 3,6,9-ТРИМЕТИЛ-3,6,9-ТРИЭТИЛТЕТРАЦИКЛО[6.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]НОНАН

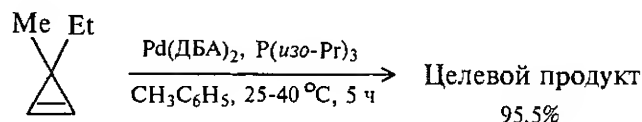


$C_{18}H_{30}$

$M = 246,435$

Т. кип. 40–55 °С/0,001 мм рт. ст.

#### Получение [1]

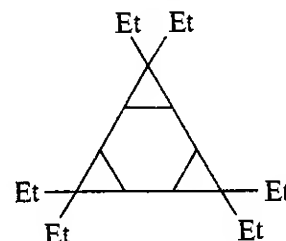


К раствору 0,47 г (0,80 ммоль)  $Pd(DBA)_2$  и 0,13 г (0,80 ммоль) триизопропилфосфина в 20 мл абсолютного толуола при перемешивании в атмосфере тщательно осушенного аргона прикапывают за 3 ч при комнатной температуре 15,6 г (97,5%-й чистоты) или 15,2 г (0,186 моль) (100%-й чистоты) исходного 3-метил-3-этилциклопропена-1. Смесь быстро нагревают до 40 °С, после чего водным охлаждением поддерживают внутреннюю температуру в интервале 35–40 °С. После перемешивания в течение последующих 2 ч при 40 °С смесь перегоняют. После удаления 16,2 г толуола (25 °С/0,1 мм рт. ст.) получают 14,5 г целевого продукта в виде 4-х изомеров (ГХ); 0,9 г составляет темный остаток.

#### Литература

1. Binger P., Schuchardt U.// Chem. Ber. 1981. Bd. 114. № 5. S. 1649.

#### 3,3,6,6,9,9-ГЕКСАЭТИЛ-транс-ТЕТРАЦИКЛО[6.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]НОНАН

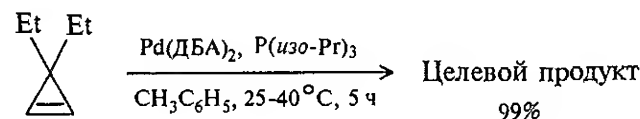


$C_{21}H_{36}$

$M = 288,5154$

Т. кип. 77–79 °С/0,001 мм рт. ст.

#### Получение [1]

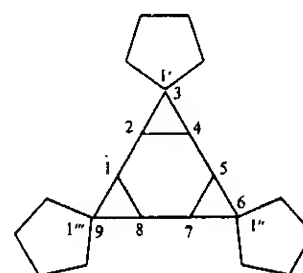


К раствору 0,75 г (1,3 ммоль)  $Pd(DBA)_2$  и 0,21 г (1,3 ммоль) триизопропилфосфина в 20 мл абсолютного толуола в атмосфере тщательно очищенного аргона при перемешивании прикапывают в течение 3 ч при комнатной температуре 14,6 г (97,3%-й чистоты, ГХ) 3,3-диэтилциклопропена-1. Смесь быстро нагревается. При достижении 40 °С для поддержания температуры используют водное охлаждение. Смесь перемешивают 2 ч. Затем смесь перегоняют. Фракция 1: 2,19 г, 25 °С/12 мм рт. ст., содержит 99,7% толуола и 0,34% 3,3,6,6-тетраэтил-транс-трицикло[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]гексана. Затем выделяют 14,1 г (99,5%-й чистоты) целевого продукта, 0,9 г составляет темный остаток.

#### Литература

1. Binger P., Schuchardt U.// Chem. Ber. 1981. Bd. 114. № 5. S. 1649.

#### ТРИСПИРО(ТЕТРАЦИКЛО[6.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]НОНАН-3,1':6,1''-9,1'''-ТРИЦИКЛОПЕНТАН)



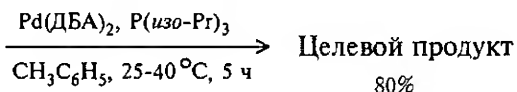
$C_{21}H_{30}$

$M = 282,468$

Т. кип. 130 °С/10<sup>-3</sup> мм рт. ст.

Т. пл. 55 °С

### Получение [1]



Целевой продукт  
80%

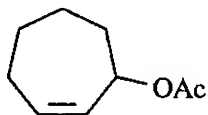
К раствору 0,70 г (1,2 ммоль)  $\text{Pd(ДБА)}_2$  и 0,20 г (1,2 ммоль) триизопропилфосфина в 30 мл абсолютного толуола при перемешивании в атмосфере тщательно осушенного аргона при комнатной температуре в течение 3 ч прикапывают 17,7 г (188 ммоль) спиро[4.2]гептена-1. Раствор становится светло-красным и быстро нагревается. Водным охлаждением температуру смеси поддерживают не выше  $40^\circ\text{C}$  в течение 2 ч, при этом смесь продолжают перемешивать. Затем отгоняют летучие продукты.

При температуре бани  $80^\circ\text{C}$  и давлении  $10^{-3}$  мм рт. ст. отгоняют толуол и 0,16 г (0,86%) диспиро[циклопентан-1,3'-транс-трицикло[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]гексан-6,1''-циклопентан], который осаждается в виде белых кристаллов на стенках дистилляционного аппарата. Затем выделяют чистый целевой продукт (14,1 г). Последний кристаллизуется в приемнике (Т. пл.  $55^\circ\text{C}$ ), 0,5 г составляет темный остаток.

### Литература

1. Blinger P., Schuchardt U.// Chem. Ber. 1981. Bd. 114. № 5. S. 1649.

### 1-АЦЕТОКСИЦИКЛОГЕПТЕН-2 (ЦИКЛОГЕПТ-2-ЕН-1-ИЛ АЦЕТАТ)



$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$

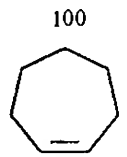
$M = 154,2084$

Т. кип.  $61-62^\circ\text{C}/5 \text{ мм рт. ст.}$   
( $<0,5\%$  гомоаллилацетата)

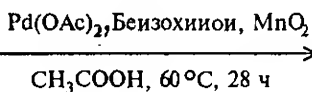
Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (8, м. д.,  $\text{CDCl}_3$ , 200 МГц): 5,82 м (1H); 5,65 м (1H); 5,40 м (1H); 2,05 с (3H); 2,30–1,30 м (8H).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (8, м. д.,  $\text{CDCl}_3$ , 100 МГц): 170,24; 133,56; 74,13; 32,70; 28,33; 26,48; 26,43; 21,20.

### Получение [1]



100      5      20      120 ммоль



Целевой продукт

Конверсия 98%  
(капилл. ГЖХ)

73%

Общую методику окисления олефинов см. 1-Ацетоксициклопентен-2,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$ , [C5]. Условия реакции, конверсия субстрата

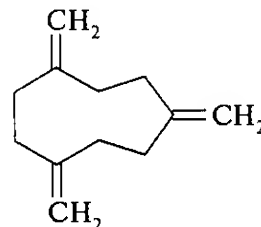
Аллилацетат

(определена как  $\frac{\text{Аллилацетат}}{\text{Аллилацетат} + \text{Исходный олефин}}$ ) оптимизированы. Выход целевого продукта составляет 73% (11,24 г).

### Литература

1. Hansson S., Heumann A., Rein T., Akermark B.//J. Org. Chem. 1990. V. 55. № 3. P. 975.

### 1,4,7-ТРИМЕТИЛЕНЦИКЛОНОНАН



$\text{C}_{12}\text{H}_{18}$

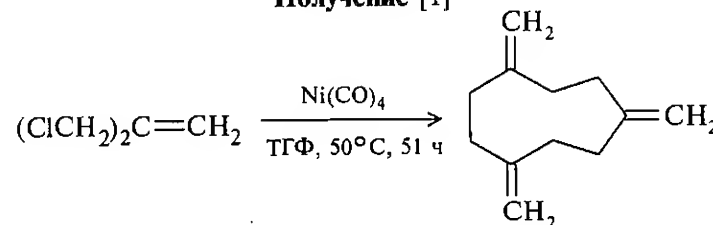
$M = 162,2742$

Бесцветный углеводород.

ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $\text{мкм}$ ): 6,07 и 11,15 ( $>\text{C}=\text{CH}_2$ ).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (8, ppm): 2,30 и 4,80 в соотношении 2:1.

### Получение [1]



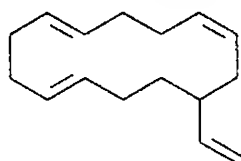
54%

Реакция 10 г 1,1-бис(хлорметилен)этена с 56 г карбонила никеля в 200 мл тетрагидрофурана в атмосфере аргона при  $50^\circ\text{C}$  в течение 51 ч приводит к образованию 1,4,7-триметиленциклононана (бесцветный углеводород). Анализ и идентификацию полученного продукта проводят с помощью ЯМР  $^1\text{H}$ - и ИК-спектроскопий: 5% составляет продукт кетонного типа, а именно 3,6-диметиленциклопентанон  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ ,  $M = 136,1$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (8, ppm): 2,37 с (4H); 3,06 с (4H); 4,92 с (4H); ИК-Спектр ( $\nu$ ,  $\text{мкм}$ ): 5,81 (CO); 6,07 и 11,04 ( $\text{C}=\text{CH}_2$ ). Методику см. в [2].

## Литература

1. Corey E.J., Semmelhack M.F.//Tetrahedron Lett. 1966. V. 50. P. 6237.
2. Webb I.D., Borchardt G.T.//J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. № 6. P. 2654.

### 4-ВИНИЛЦИКЛОТЕТРАДЕКА-1Z,7E,11E-ТРИЕН



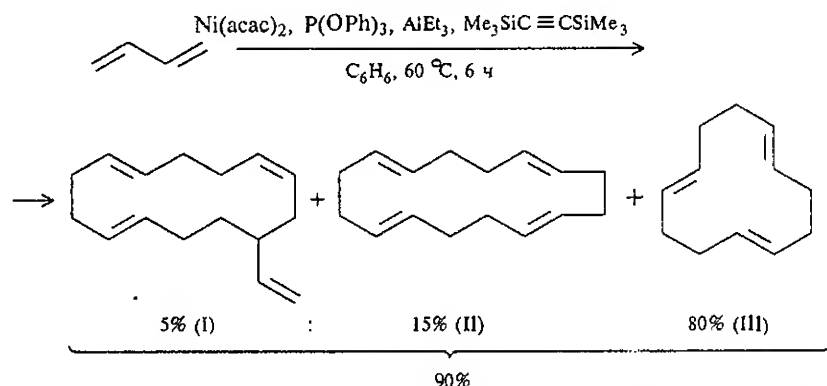
$C_{16}H_{24}$

$M = 216,3656$

Т. кип. 126 °C/0,8 мм рт. ст.

$n_D^{20} = 1,5138$

### Получение [1]



В стеклянный плоскодонный двугорлый термостатируемый сосуд, снабженный магнитной мешалкой, в атмосфере аргона при комнатной температуре помещают 0,2 г (0,8 ммоль)  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , 0,22 г (0,8 ммоль) трифенилфосфита в 10 мл абсолютного бензола. Смесь охлаждают до  $-10^\circ\text{C}$ , после чего при постоянном перемешивании в токе аргона осторожно (по каплям!) добавляют 0,3 г триэтилалюминия и перемешивают смесь еще полчаса.

Полученную каталитическую смесь в токе аргона переносят в автоклав из нержавеющей стали емкостью 100 мл, промытый аргоном, в который предварительно помещают 30 г бутадиена и 1,5 г бис(триметилсилил)ацетилена. Автоклав герметизируют, нагревают до  $60^\circ\text{C}$  и выдерживают 6 ч. Затем автоклав охлаждают, смесь эвакуируют и перегоняют с водяным паром. Органический дистиллят отделяют. Содержимое колбы экстрагируют пентаном. Экстракты объединяют с органическим дистиллятом, сушат  $\text{MgSO}_4$ .

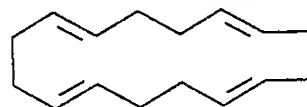
Разделение и очистку продуктов олигомеризации проводят ректификацией на колонке, а также с помощью препаративной

ГЖХ. Получают 2 г 4-винилциклотетрадека-1Z,7E,11E-триена (I), 4 г циклогексадека-1E,5E,9E,13E-тетраена (II, Т. кип.  $103^\circ\text{C}/1\text{ мм рт. ст.}$ ,  $n_D^{20} = 1,5058$ ) и 23 г циклододека-1E,5E,9E-триена (III).

## Литература

1. Толстиков Г.А., Джемилев У.М., Шаванов С.С.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 11. С. 2624.
- Шаванов С.С. Дисс. на соиск. ... канд. хим. наук. Уфа, ИХ БНЦ УрО РАН. 1975.

### ЦИКЛОГЕКСАДЕКА-1E,5E,9E,13E-ТЕТРАЕН



$C_{16}H_{24}$

$M = 216,3656$

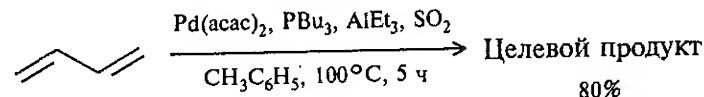
Т. кип.  $100^\circ\text{C}/1\text{ мм рт. ст.}$  [2]

$n_D^{20} = 1,5058$  [1, 2]

Т. пл.  $18-20^\circ\text{C}$  [2]

### Получение

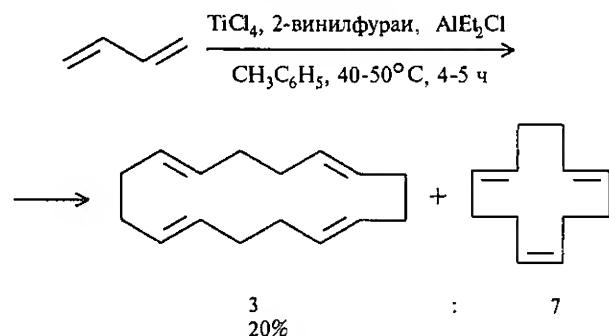
#### Способ 1 [1]



В стеклянный двугорлый термостатируемый сосуд емкостью 100 мл при комнатной температуре в токе аргона при перемешивании вносят 1 ммоль  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ , 4 ммоль трибутилфосфина в 20 мл сухого толуола. Смесь охлаждают до  $-10^\circ\text{C}$  и при перемешивании осторожно (по каплям!) добавляют в токе аргона 2 ммоль триэтилалюминия. Полученную каталитическую смесь в токе аргона переносят в автоклав, предварительно продувают аргоном, куда затем добавляют 5 ммоль жидкого диоксида серы и 32,5 г (600 мл) бутадиена.

Автоклав герметизируют, нагревают до  $100^\circ\text{C}$  и выдерживают 5 ч. Затем автоклав охлаждают. Реакционную смесь эвакуируют. Полученную смесь хроматографируют на оксиде алюминия (50 г, элюент – бензол, III степени активности по Брокману). Элюаты последовательно обрабатывают 20%-м раствором  $\text{NaOH}$ , 5%-м раствором  $\text{HCl}$ , затем водой до нейтральной реакции. Сушат  $\text{MgSO}_4$ . Реакционная масса, согласно ГЖХ, состоит на 80% из циклогексадека-1E,5E,9E,13E-тетраена, а также содержит полимерные продукты. Растворитель удаляют. Остаток перегоняют в вакууме. Получают 26 г целевого продукта.

### Способ 2 [2]



В стеклянный двугорлый термостатируемый сосуд емкостью 100 мл при комнатной температуре в атмосфере аргона помещают 2,56 г  $\text{TiCl}_4$ , 2-винилфуран (в соотношении 1:5-6) в 50 мл толуола. Смесь охлаждают до  $-10^\circ\text{C}$  и затем при перемешивании осторожно (по каплям!) добавляют 10 г диэтилалюминийхлорида. Перемешивание магнитной мешалкой продолжают еще полчаса.

Полученную каталитическую смесь переносят в автоклав, предварительно промытый аргоном. Автоклав герметизируют и нагревают до  $50^\circ\text{C}$ , после чего через смесь пропускают бутadiен со скоростью 1 г/мин (всего 250 г) в течение 4 ч. По окончании реакции автоклав охлаждают, открывают, катализатор разлагают водой (10 мл).

Полученную смесь фильтруют через силикагель (40 г). Толуольные элюаты объединяют и упаривают. К полученной смеси (200 г = 80%) олигомеров [только ЦДДТ-1E,5E,9Z и циклогексадека-1E,5E,9E,13E-тетраен в соотношении (ГЖХ) 7:3] приливают 420 г этиленгликоля в отгоняют (1 мм рт. ст.) азеотроп последнего с ЦДДТ-1E,5E,9Z. Оставшуюся маслообразную массу перегоняют в вакууме. Получают чистый циклогексадека-1E,5E,9E,13E-тетраен с выходом ~20%.

### Способ 3

См. 4-Винилциклотетрадека-1Z,7E,11E-триен,  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}$ , [Другие циклы].

### Литература

1. Джемилев У.М., Кунакова Р.В., Шарипова Ф.В. и др. А. с. № 886445 (СССР). 1981.
2. Джемилев У.М., Губайдуллин Л.Ю., Толстиков Г.А.//Ж. орг. химии. 1976. Т. 12. № 1. С. 44.
- Толстиков Г.А., Джемилев У.М., Губайдуллин Л.Ю.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 2. С. 487.
3. Wilke G. Pat. Ger. 1 050333 (1959). РЖХим. 1961. Т. 2, Л53П.

## ФОРМУЛЬНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

(составлен в соответствии с содержанием книги; искать нужное циклическое соединение следует по брутто-формуле в подразделах, указывающих на число атомов углерода в *цикле*, который формируется в ходе каталитического синтеза, –  $[\text{C}_3]$ ,  $[\text{C}_4]$  и т. д.)

### РАЗДЕЛ ПЕРВЫЙ

Комплексы .....	8
Лиганды .....	121
Восстановители .....	159

### РАЗДЕЛ ВТОРОЙ

$[\text{C}_3]$ .....	173
$[\text{C}_4]$ .....	277
$[\text{C}_5]$ .....	358
$[\text{C}_8]$ .....	457
$[\text{C}_{10}]$ .....	542
$[\text{C}_{12}]$ .....	593
Другие циклы .....	621

### РАЗДЕЛ ПЕРВЫЙ

#### Комплексы

$\text{Cl}_2\text{Co}$	Хлорид кобальта	39
$\text{Cl}_2\text{Pd}$	Хлорид палладия(II)	98
$\text{Cl}_3\text{Ti}$	Трихлорид титана	9
$\text{Cl}_4\text{Ti}$	Тетрахлорид титана(IV)	8
$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{O}_2\text{Ru}$	Дихлородикарбонилрутений	83
$\text{C}_4\text{Cl}_2\text{O}_4\text{Rh}_2$	Бис(хлородикарбонилродий)	91
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Pd}$	Ацетат палладия(II)	100
$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Ti}$	Тетра(метокси)титан	22
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}_3\text{Ti}$	Трихлор( $\eta^5$ -циклопентадиенил)титан	14
$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{Ni}$	Бис(акрилонитрил)никель	56
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{Ni}_2$	Бис( $[\eta^3$ -аллил)никельбромид]	49



$C_6H_{10}Cl_2Ni_2$	Бис[( $\eta^3$ -аллил)никельхлорид]	50
$C_6H_{10}Cl_2Pd_2$	Бис[( $\pi$ -аллил)хлоропалладий]	102
$C_6H_{10}I_2Ni_2$	Бис[( $\eta^3$ -аллил)никельйодид]	50
$C_6H_{10}Ni$	Бис( $\eta^3$ -аллил)никель	55
$C_8H_{12}O_8Rh_2$	Ацетат родия(II)	96
$C_8H_{14}Cl_2Pd_2$	Бис[( $\pi$ -кротил)хлоропалладий]	102
	Бис[( $\pi$ -металлил)хлоропалладий]	102
$C_8H_{16}Cl_2Rh_2$	Дихлоротетраakis(этилен)диродий(I)	95
$C_8H_{20}O_4Ti$	Тетра(этоксид)титан	22
$C_8H_{24}N_4Ti$	Тетраakis(диметиламид)титан(IV)	30
$C_8H_{24}N_4Zr$	Тетраakis(диметиламид)цирконий(IV)	31
$C_{10}H_{10}ClTi$	Хлоробис( $\eta^5$ -циклопентадиенил)титан(III)	18
$C_{10}H_{10}Cl_2Ti$	Дихлоробис( $\eta^5$ -циклопентадиенил)титан	16
$C_{10}H_{10}Cl_2Zr$	Дихлоробис( $\eta^5$ -циклопентадиенил)цирконий	77
$C_{10}H_{10}Co$	Бис( $\eta^5$ -циклопентадиенил)кобальт [Кобальтоцен]	45
$C_{10}H_{10}Fe$	Бис( $\eta^5$ -циклопентадиенил)железо [Ферроцен]	36
$C_{10}H_{10}Ni$	Бис( $\eta^5$ -циклопентадиенил)никель(II) [Никелоцен]	69
$C_{10}H_{11}ClZr$	Хлоро(гидридо)бис( $\eta^5$ -циклопентадиенил)цирконий	79
$C_{10}H_{12}Zr$	Дигидридобис( $\eta^5$ -циклопентадиенил)цирконий	80
$C_{10}H_{14}Cl_2O_4Ti$	Дихлоробис(ацетилацетоната)титан(IV)	13
$C_{10}H_{14}CoO_4$	Ацетилацетонат кобальта(II)	40
$C_{10}H_{14}NiO_4$	Ацетилацетонат никеля(II)	47
$C_{10}H_{14}O_4Pd$	Ацетилацетонат палладия	101
$C_{12}H_{14}Ni$	Бис(метилциклопентадиенил)никель	72
$C_{12}H_{18}Ni$	{ $\eta^6$ -Циклододека-1(2) <i>E</i> ,5(6) <i>E</i> ,9(10) <i>E</i> -триен}никель	72
$C_{12}H_{28}O_4Ti$	Тетра( <i>изо</i> -пропокси)титан	23
	Тетра( <i>н</i> -пропокси)титан	25
$C_{12}H_{28}O_4Zr$	Тетра( <i>изо</i> пропокси)цирконий	81
$C_{12}H_{30}Br_2NiP_2$	Дибромобис(триэтилфосфин)никель(II)	50
$C_{12}H_{30}Cl_2NiP_2$	Дихлоробис(триэтилфосфин)никель(II)	50
$C_{13}H_{15}Ti$	Бис( $\eta^5$ -циклопентадиенил)( $\eta^3$ -аллил)титан(III)	27
$C_{14}H_{10}Cl_2N_2Pd$	Дихлоробис(бензонитрил)палладий(II)	103
$C_{14}H_{20}AlCl_2Ti$	Ди( $\mu$ -хлоро)диэтилалюминий-бис( $\eta^5$ -циклопентадиенил)титан	31
$C_{15}H_{21}ClO_6Zr$	Хлоро(триацетилацетонато)цирконий	76
$C_{15}H_{21}CoO_6$	Ацетилацетонат кобальта(III)	42
$C_{15}H_{21}CrO_6$	Ацетилацетонат хрома(III)	32
$C_{15}H_{21}FeO_6$	Ацетилацетонат железа(III)	34
$C_{15}H_{21}MnO_6$	Ацетилацетонат марганца(III)	33
$C_{15}H_{21}O_6Rh$	Ацетилацетонат родия(III)	97
$C_{16}H_{16}Fe$	Бис(1,3,5,7-циклооктатетраен)железо	38
$C_{16}H_{24}Cl_2Ir_2$	Дихлоробис{(1,5-циклооктадиен)иридий}	111
$C_{16}H_{28}P_2Ti$	Бис( $\eta^5$ -циклопентадиенил)бис(триметилфосфин)титан	28
$C_{16}H_{36}O_4Ti$	Тетра( <i>н</i> -бутокси)титан	23
	Тетра( <i>трет</i> -бутокси)титан	26
$C_{16}H_{36}O_4Zr$	Тетра( <i>трет</i> -бутокси)цирконий	82
$C_{16}H_{40}N_4Ti$	Тетраakis(диэтиламид)титан(IV)	29
$C_{16}H_{40}N_4Zr$	Тетраakis(диэтиламид)цирконий(IV)	31

$C_{17}H_{33}ClIrP$	Хлоро(триизопропилфосфин)(1,5-циклооктадиен)иридий	113
$C_{18}H_{20}N_2Ni$	2,2'-Бипиридил(циклооктадиен-1,5)никель	74
$C_{20}H_{28}O_8Zr$	Ацетилацетонат циркония(IV)	75
$C_{20}H_{40}N_4Ti$	Тетраakis(пиперидил)титан(IV)	30
$C_{20}H_{44}O_4Ti$	Тетра( <i>н</i> -пентокси)титан	25
$C_{21}H_{15}NiO_3P$	(Трифенилфосфин)трикарбонилникель	59
$C_{23}H_{20}ClNiP$	Хлоро( $\eta^5$ -циклопентадиенил)(трифеилфосфин)никель	54
$C_{24}H_{21}N_2NiP$	Трифенилфосфинбис(акрилонитрил)никель	57
$C_{24}H_{23}NiP$	Метил( $\eta^5$ -циклопентадиенил)(трифенилфосфин)никель	61
$C_{24}H_{52}O_4Ti$	Тетра( <i>н</i> -гексокси)титан	25
$C_{24}H_{54}Br_2NiP_2$	Дибромобис(трибутилфосфин)никель(II)	50
$C_{24}H_{54}Cl_2NiP_2$	Дихлоробис(трибутилфосфин)никель(II)	50
$C_{24}H_{56}N_4Ti$	Тетраakis(дипропиламид)титан(IV)	30
$C_{25}H_{25}NiP$	Этил( $\eta^5$ -циклопентадиенил)(трифенилфосфин)никель	62
$C_{26}H_{24}Cl_2NiP_2$	Дихлоро[1,2-бис(дифенилфосфин)этан]никель(II)	53
$C_{26}H_{27}ClIrP$	Хлоро(трифенилфосфин)(1,5-циклооктадиен)иридий	113
$C_{26}H_{27}NiP$	Пропил( $\eta^5$ -циклопентадиенил)(трифеилфосфин)никель	62
$C_{26}H_{45}ClIrP$	Хлоро(трициклогексилфосфин)(1,5-циклооктадиен)-иридий	113
$C_{27}H_{29}NiP$	<i>атор</i> -Бутил( $\eta^5$ -циклопентадиенил)(трифеилфосфин)-никель	62
	<i>н</i> -Бутил( $\eta^5$ -циклопентадиенил)(трифеилфосфин)никель	62
$C_{28}H_{60}O_4Ti$	Тетра( <i>н</i> -гептокси)титан	25
$C_{29}H_{25}NiP$	Фенил( $\eta^5$ -циклопентадиенил)(трифеилфосфин)никель	63
$C_{30}H_{26}O_3P_2Pd$	[1,2-Бис(дифенилфосфин)этан](малеиновый ангидрид)палладий	108
$C_{30}H_{27}NiP$	Бензил( $\eta^5$ -циклопентадиенил)(трифенилфосфин)никель	63
$C_{32}H_{68}O_4Ti$	Тетра( <i>н</i> -октокси)титан	25
$C_{32}H_{72}N_4Ti$	Тетраakis(ди- <i>изо</i> -бутиламид)титан(IV)	30
$C_{34}H_{28}O_2Pd$	Бис(добензилидеацетон)палладий(0)	111
$C_{36}H_{30}Br_2NiP_2$	Дибромобис(трифенилфосфин)никель(II)	52
$C_{36}H_{30}Cl_2NiP_2$	Дихлоробис(трифенилфосфин)никель(II)	51
$C_{36}H_{30}Cl_2P_2Pd$	Дихлоробис(трифенилфосфин)палладий	104
$C_{36}H_{30}Cl_2P_2Pt$	Дихлоробис(трифенилфосфин)платина(II)	118
$C_{36}H_{30}I_2NiP_2$	Диiodобис(трифенилфосфин)никель(II)	52
$C_{37}H_{30}ClIrOP_2$	<i>транс</i> -Хлоробис(трифенилфосфин)карбонилиридий(II)	114
$C_{37}H_{30}ClOP_2Rh$	<i>транс</i> -Хлоробис(трифенилфосфин)(карбонил)родий(II)	92
$C_{38}H_{30}Cl_2O_2P_2Ru$	Дихлоробис(трифенилфосфин)дикарбонилрутений	83
$C_{38}H_{30}NiO_2P_2$	Бис(трифенилфосфин)дикарбонилникель	60
$C_{38}C_{30}NiO_8P_2$	Бис(трифенилфосфин)дикарбонилникель	66
$C_{38}H_{34}NiP_2$	Бис(трифенилфосфин)этиленникель	57
$C_{40}H_{32}O_3P_2Pd$	Бис(трифенилфосфин)(малеиновый ангидрид)палладий(0)	107
$C_{40}H_{36}O_4P_2Pd$	Диацетатобис(трифенилфосфин)палладий	105
$C_{42}H_{35}BrP_2Pd$	Бromo(феил)бис(трифенилфосфин)палладий	105
$C_{42}H_{35}ClP_2Pd$	Хлоро(феил)бис(трифенилфосфин)палладий	106

C <sub>42</sub> H <sub>35</sub> IP <sub>2</sub> Pd	Иодо(феиил)бис(трифеиилфосфии)палладий	106
C <sub>47</sub> H <sub>51</sub> ClIrP	Хлоро[трис(метилбифенил)фосфин](1,5-циклоокта-диен)иридий	113
C <sub>52</sub> H <sub>48</sub> P <sub>4</sub> Pd	Бис[1,2-бис(дифенилфосфиио)этан]палладий	108
C <sub>54</sub> H <sub>45</sub> ClCoP <sub>3</sub>	Хлоротрис(трифенилфосфии)кобальт	43
C <sub>54</sub> H <sub>45</sub> ClP <sub>3</sub> Rh	Хлоротрис(трифенилфосфии)родий(1)	93
C <sub>54</sub> H <sub>45</sub> Cl <sub>2</sub> P <sub>3</sub> Ru	Дихлоротрис(трифенилфосфин)рутений(II)	86
C <sub>54</sub> H <sub>45</sub> NiP <sub>3</sub>	Трис(трифенилфосфин)никель(0)	63
C <sub>54</sub> H <sub>45</sub> P <sub>3</sub> Pt	Трис(трифенилфосфин)платина(0)	119
C <sub>54</sub> H <sub>46</sub> ClP <sub>3</sub> Ru	Хлоро(гидридо)трис(трифеиилфосфии)рутений(II)	86
C <sub>54</sub> H <sub>46</sub> CoN <sub>2</sub> P <sub>3</sub>	Гидридо(диазот)трис(трифенилфосфии)кобальт	44
C <sub>54</sub> H <sub>48</sub> IrP <sub>3</sub>	Тригидридо-трис(трифенилфосфин)иридий	115
C <sub>55</sub> H <sub>45</sub> NiO <sub>10</sub> P <sub>3</sub>	Трис(трифеиилфосфит)карбонилникель	67
C <sub>55</sub> H <sub>46</sub> ClOP <sub>3</sub> Ru	Хлоро(гидридо)трис(трифенилфосфин)карбонилрутений	88
C <sub>55</sub> H <sub>46</sub> IrOP <sub>3</sub>	Гидридо-трис(трифенилфосфин)карбоиilirидий	117
C <sub>55</sub> H <sub>46</sub> OP <sub>3</sub> Rh	Гидридо-трис(трифенилфосфин)карбоиilродий	94
C <sub>56</sub> H <sub>49</sub> CoP <sub>3</sub>	Трис(трифенилфосфии)этиленкобальт	44
C <sub>72</sub> H <sub>60</sub> NiO <sub>12</sub> P <sub>4</sub>	Тетракис(трифенилфосфит)никель(0)	68
C <sub>72</sub> H <sub>60</sub> NiP <sub>4</sub>	Тетракис(трифеиилфосфин)никель(0)	64
C <sub>72</sub> H <sub>60</sub> P <sub>4</sub> Pd	Тетракис(трифеиилфосфин)палладий(0)	109
C <sub>72</sub> H <sub>60</sub> P <sub>4</sub> Pt	Тетракис(трифеиилфосфии)платина(0)	120
C <sub>72</sub> H <sub>62</sub> P <sub>4</sub> Ru	Дигидридо-тетракис(трифенилфосфин)рутений	89

#### Лиганды

C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> P	Триметилфосфин	123
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> P	Фенилди-хлорфосфин	121
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> P	Триэтилфосфит	147
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> P	Триэтилфосфин	125
C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> P	Диметилфенилфосфии	131
C <sub>9</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> P	Триизопропилфосфит	148
C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> P	Диэтилфенилфосфин	130
C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> ClP	Дифенилхлорфосфин	122
C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	4,4'-Диметил-2,2'-бипиридил	158
C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> P	Три- <i>n</i> -бутилфосфии	127
	Три- <i>трет</i> -бутилфосфин	127
C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> P	Ди- <i>n</i> -бутилфеиилфосфин	131
C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>3</sub> P	Трис(2-хлорфеиил)фосфит	153
	Трис(4-хлорфенил)фосфит	154
C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> As	Трифеииларсин	155
C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> P	Трифеиилфосфит	151
C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> P	Трифенилфосфии	133
C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> Sb	Трифенилстибин	156
C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> P	Дициклогексилфенилфосфии	132
C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> O <sub>3</sub> P	Трициклогексилфосфит	149
C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> P	Трициклогексилфосфин	128
C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> P	Дибензилфеиилфосфин	132
C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> P	Трис(3-метилфеиил)фосфит	152
	Трис(2-метилфенил)фосфит	152

C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> P	Трис(4-метилфеиил)фосфит	153
C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> P	Трис(2-метилфеиил)фосфин	134
C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> Sb	Трис(4-метилфенил)стибин	158
C <sub>25</sub> H <sub>22</sub> P <sub>2</sub>	Бис(дифеиилфосфиио)метан	135
C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> P <sub>2</sub>	1,2-Бис(дифенилфосфиио)этан	137
C <sub>27</sub> H <sub>26</sub> P <sub>2</sub>	1,3-Бис(дифеиилфосфиио)пропан	139
C <sub>28</sub> H <sub>28</sub> P <sub>2</sub>	1,4-Бис(дифеиилфосфиио)бутан	139
C <sub>30</sub> H <sub>24</sub> P <sub>2</sub>	1,4-Бис(дифенилфосфиио)бензол	144
C <sub>30</sub> H <sub>39</sub> O <sub>3</sub> P	Трис(4- <i>трет</i> -бутилфенил)фосфит	154
C <sub>34</sub> H <sub>28</sub> FeP <sub>2</sub>	1,1'-Бис(дифенилфосфиио)ферроцен	146
C <sub>34</sub> H <sub>33</sub> P <sub>3</sub>	Бис[2-(дифеиилфосфиио)этил]феиилфосфин [Трифос]	139
C <sub>42</sub> H <sub>42</sub> P <sub>4</sub>	1,1,4,7,10,10-Гексафенил-1,4,7,10-тетрафосфодекан [Тетрафос-1]	142
	Трис(2-дифенилфосфииоэтил)фосфии [Тетрафос-2]	143

#### Восстановители

LiAlH <sub>4</sub>	Алюмогидрид лития	159
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> AlCl	Диэтилалюминийхлорид	162
C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> Al	Диэтилалюминийгидрид	160
C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> Al	Триэтилалюминий	164
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> AlCl	Ди- <i>изо</i> -бутилалюминийхлорид	167
C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> Al	Ди- <i>изо</i> -бутилалюминийгидрид	166
C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> Al <sub>2</sub> O	Тетраэтилалюмоксан	172
C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> Al	Пергидро-9в-алюмофенолен	171
C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> Al	Три- <i>изо</i> -бутилалюминий	168
C <sub>24</sub> H <sub>51</sub> Al	Три- <i>n</i> -октилалюминий	170

#### РАЗДЕЛ ВТОРОЙ

##### [C<sub>3</sub>]

CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Диазометан*	173
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	Циклопропилметанол	241
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	Винилциклопропан	196
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Карбометоксициклопропан	238
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	Метоксиметилциклопропан	242
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	1-Метил-1-винилциклопропан	199
	<i>цис</i> -1-Метил-2-циклопропилэтилен	196
	(1-Метилэтилен)циклопропан	198
	Спирогексан	193
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	(2-Метоксизетен-1-ил)циклопропан	243
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	Ацетоксиметилциклопропан	242
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	6-Метиленспиро[2.3]гексен-4	194
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	<i>транс</i> -Трицикло[4.1.0.0 <sup>2,4</sup> ]гептан	205
C <sub>7</sub> H <sub>10</sub>	Бицикло[4.1.0]гептен-2 [Норкарен]	208

\* Циклопропанирующий агент.

$C_7H_{10}$	Диспиро[2.0.2.1]гептан	236
	2(3)-Метилбицикло[3.1.0]гексен-2	206
	1-Циклопропилбутadiен-1,3	203
$C_7H_{10}O_2$	Циклопропилидициклобутан	218
	1-Ацетоксн-2-винилциклопропан	249
$C_7H_{12}$	(2-Ацетоксиэтен-1-ил)циклопропан	243
	Бицикло[4.1.0]гептан [Норкаран]	183
	1,1-Диметил-2-винилциклопропан	249
	<i>транс</i> -1,2-Диметил-3-винилциклопропан	249
	<i>цис</i> -1,2-Диметил- <i>цис(транс)</i> -3-винилциклопропан	249
	1-Метил-1-(1-метилэтен-1-ил)циклопропан	200
	<i>цис(транс)</i> -1-[Проп-1( <i>E</i> ) <i>Z</i> -енил]-2-метилциклопропан	250
$C_7H_{12}O$	(2-Этокснэтен-1-ил)циклопропан	243
$C_7H_{14}$	<i>n</i> -Бутилциклопропан	178
	1-Метил-1-пропилциклопропан	182
$C_8H_{10}$	Диспиро[2.0.2.2]октен-7	194
	Дициклопропилацетилен	204
	<i>экзо</i> -Тетрацикло[4.2.0.0 <sup>2,8</sup> .0 <sup>3,5</sup> ]октан	223
$C_8H_{10}Br_2$	<i>транс</i> -3,3-Дибромтрицикло[5.1.0.0 <sup>2,4</sup> ]октан	184
$C_8H_{10}Cl_2$	<i>транс</i> -3,3-Дихлортрицикло[5.1.0.0 <sup>2,4</sup> ]октан	184
$C_8H_{12}$	1,2-Дициклопропилэтилен	199
	Трицикло[3.2.1.0 <sup>1,5</sup> ]октан	219
	<i>экзо</i> -Трицикло[3.2.1.0 <sup>2,4</sup> ]октан	220
	<i>экзо,эндо</i> -Трицикло[5.1.0.0 <sup>2,4</sup> ]октан	209
$C_8H_{14}$	Бицикло[5.1.0]октан	185
	Пентилиденциклопропан	213
$C_8H_{14}O_3$	1-Карбоэтоксн-2-метил-2-метоксициклопропан	262
	1-Карбоэтоксн-2-этокснциклопропан	262
$C_8H_{16}$	<i>n</i> -Пентилциклопропан	179
$C_8H_{16}O_2$	Диэтоксиметилциклопропан	242
$C_9H_{10}$	Феилциклопропан	180
$C_9H_{10}Cl_2$	4,4-Дихлортрицикло[6.1.0.0 <sup>3,5</sup> ]нонен-6	210
$C_9H_{12}$	Диспиро(циклопропан-1,2'-бицикло[2.1.0]пентан-3',1''-циклопропан)	194
	3-Метил- <i>экзо</i> -трицикло[3.2.1.0 <sup>2,4</sup> ]октен-6	255
	<i>экзо,экзо</i> -Тетрацикло[3.3.1.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>6,8</sup> ]нонан	229
	Триспиро[2.0.0.2.1.1]нонан	237
	Триспиро[2.0.2.0.2.0]нонан [Ротан]	238
$C_9H_{14}$	Бицикло[6.1.0]нонен-4	210
	7-Вирилбицикло[4.1.0]гептан	247
	3-Метил- <i>экзо</i> -трицикло[3.2.1.0 <sup>2,4</sup> ]октан	252
	Трицикло[3.2.2.0 <sup>2,4</sup> ]нонан	221
	4-Циклопропилциклогексен-1	181
$C_9H_{15}$	1-Циклопропилгекса-1 <i>E</i> ,5-диен	202
$C_9H_{16}$	Бицикло[6.1.0]нонан	186
	Бутилспиропентан	192
$C_9H_{18}$	<i>n</i> -Гексилциклопропан	179
$C_{10}H_{10}$	Беизилиденциклопропан	215
	2-Фенилметиленициклопропан	216

$C_{10}H_{12}$	Беизилциклопропан	180
	<i>транс</i> -1-Метил-2-фенилциклопропан	187
	<i>цис(транс)</i> -2-Метил-1-фенилциклопропан	252
	<i>экзо</i> -Пентацикло[4.4.0.0 <sup>3,5</sup> .0 <sup>4,10</sup> .0 <sup>7,9</sup> ]декан	224
$C_{10}H_{12}O$	Феноксиметилциклопропан	239
$C_{10}H_{14}$	Бис(1-метилциклопропил)ацетилен	204
	3-Вирил- <i>экзо</i> -трицикло[3.2.1.0 <sup>2,4</sup> ]октан	245
	5-(1-Метилэтилиден)трицикло[4.1.0.0 <sup>2,4</sup> ]гептан	206
	Тетрацикло[4.2.1.1 <sup>2,5</sup> .0 <sup>1,6</sup> ]декан	221
	<i>экзо</i> -Трицикло[3.2.1.0 <sup>2,4</sup> ]октан-8-спиро-1'-циклопропан	233
$C_{10}H_{14}Cl_2$	5,5-Дихлортрицикло[7.1.0.0 <sup>4,6</sup> ]декан	213
$C_{10}H_{16}$	Бицикло[7.1.0]децен-1	218
	1-(2-Метилпропеи-1-ил)спиро[2.3]гексан	264
	Трицикло[7.1.0.0 <sup>4,6</sup> ]декан	211
$C_{10}H_{16}O_2$	7-Карбоэтокснбицикло[4.1.0]гептан	259
$C_{10}H_{18}$	2- <i>n</i> -Гексилметиленициклопропан	214
	1,1-Диметил-2-(пентен-4-ил-1)циклопропан	201
	(5-Метилгексен-4-ил-1)циклопропан	201
$C_{10}H_{18}O_2$	2-Метил-2-циклопропилпропан-1-этилкарбоксилат	241
$C_{11}H_{12}$	2-Метил-2-фенилметиленициклопропан	217
	1-Феилспиропентан	216
$C_{11}H_{14}$	3-Метилени- <i>экзо,экзо</i> -тетрацикло[4.3.1.0 <sup>2,5</sup> .0 <sup>7,9</sup> ]декан	222
	<i>экзо,экзо</i> -Тетрацикло[3.3.1.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>6,8</sup> ]нонан-9-спиро-1'-циклопропан	233
	<i>экзо,эндо</i> -Спиро(циклопропан-1',9-тетрацикло-[3.3.1.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>6,8</sup> ]нонан)	234
$C_{11}H_{14}O_2$	1-Карбоэтоксн- <i>цис(транс)</i> -2-фенилциклопропан	257
$C_{11}H_{16}$	3,7-Диметил- <i>экзо,экзо</i> -тетрацикло[3.3.1.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>6,8</sup> ]ионан	256
$C_{11}H_{18}$	6',6'-Диметилспиро(циклопропан-1,2'-норпинан)	193
	1,1-Диметил-2-(2-циклопропилпропен-1-ил)циклопропан	267
	1-Метил-4(1-метилциклопропил-1)циклогексен-1	181
	1-Метокси-7-карбоэтокснбицикло[4.1.0]гептан	263
$C_{11}H_{18}O_3$	1-Аллил-1-( <i>n</i> -пентил)циклопропан	191
$C_{11}H_{20}$	<i>n</i> -Гексилспиропентан	214
	1,1-Диметил-2-(3-циклопропилпропил-1)циклопропан	201
$C_{11}H_{22}$	<i>n</i> -Октилциклопропан	181
$C_{12}H_{14}$	1-Метил-1-фенилспиропентан	217
$C_{12}H_{16}$	3-(2-Метилпропеи-1-ил)трицикло[3.2.1.0 <sup>2,4</sup> ]октен-6	265
	<i>экзо,экзо</i> -Тетрацикло[4.3.1.0 <sup>2,5</sup> .0 <sup>7,9</sup> ]декан-4-спиро-1'-циклопропан	222
	6-(2-Циклопропилпропен-1-ил)бицикло[3.1.0]гексен-2	272
	5-(1-Циклопропилэтилиден)трицикло[4.1.0.0 <sup>2,4</sup> ]гептан	207
$C_{12}H_{18}$	1-(2-Циклопропилпропен-1-ил)спиро[2.3]гексан	268
$C_{12}H_{20}O_2$	1-Карбоэтоксн-2,2-диметил-3-изобутиленициклопропан [Этиловый эфир хризантемовой кислоты]	263
	1-Карбоэтоксн-2-метокси-2-фенилциклопропан	261
$C_{13}H_{16}O_3$	2(3)-Метил-6-(2-циклопропилпропеи-1-ил)бицикло-	
$C_{13}H_{18}$	[3.1.0]гексен-2	273

C <sub>13</sub> H <sub>20</sub>	транс-Бицикло[10.1.0]тридека-4Z,8E-диен	190	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub>	экзо-Трицикло[4.2.1.0 <sup>2,5</sup> ]нонан	318
C <sub>13</sub> H <sub>24</sub>	1,2,3,4,5,6-Гексаметилтрицикло[4.1.0.0 <sup>2,5</sup> ]гептеи-3	227	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub>	1,1,2,2-Тетраметил-3-метиленциклобутан	289
	1-Аллил-1-( <i>n</i> -гептил)циклопропан	191	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> Cl	3-Метилеи-7(8)-хлор-экзо-трицикло[4.2.1.0 <sup>2,5</sup> ]нонен-7	357
C <sub>14</sub> H <sub>18</sub>	транс-Бицикло[10.1.0]тридекаи	189	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	5-Метилеи-6-экзо-винилбицикло[2.2.1]гептеи-2	333
	6-(2-Циклопропилпропен-1-ил)бицикло[3.1.0]гекс-3-ен-2-спиро-1'-циклопропан	274		3-Метилеи-экзо-трицикло[4.2.1.0 <sup>2,5</sup> ]нонен-7	332
	3-(2-Циклопропилпропен-1-ил)трицикло[3.2.1.0 <sup>2,4</sup> ]октен-6	276	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	3-Метил-экзо-трицикло[4.2.1.0 <sup>2,5</sup> ]нонадиен-3,7	336
C <sub>14</sub> H <sub>20</sub>	10-Метил-экзо,эндо,экзо-пентацикло[6.3.1.1 <sup>3,6</sup> .0 <sup>2,7</sup> .0 <sup>9,11</sup> ]-тридекан	254		экзо,транс-Тетрацикло[5.2.1.0 <sup>2,6</sup> .0 <sup>3,5</sup> ]децен-8	346
C <sub>14</sub> H <sub>22</sub>	1,2,3,4,5,6,7-Гептаметилтетрацикло[5.1.0.0 <sup>2,6</sup> .0 <sup>3,5</sup> ]октаи	228	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	3,4-Бис(1-метилэтилиден)циклобутен-1	315
C <sub>15</sub> H <sub>18</sub>	экзо,экзо,экзо-Гептацикло[9.3.1.0 <sup>2,10</sup> .0 <sup>3,8</sup> .0 <sup>4,6</sup> .0 <sup>5,9</sup> .0 <sup>12,14</sup> ]-пентадекаи	224		2-Метилеи-3-экзо-винилбицикло[2.2.1]гептан	320
	экзо,экзо,эндо-Гептацикло[9.3.1.0 <sup>2,10</sup> .0 <sup>3,8</sup> .0 <sup>4,6</sup> .0 <sup>5,9</sup> .0 <sup>12,14</sup> ]-пентадекан	225		3-Метилеи-экзо-трицикло[4.2.1.0 <sup>2,5</sup> ]нонан	319
	экзо,эндо,экзо-Гептацикло[9.3.1.0 <sup>2,10</sup> .0 <sup>3,8</sup> .0 <sup>4,6</sup> .0 <sup>5,9</sup> .0 <sup>12,14</sup> ]-пентадекаи	226		1-Метил-1-винил-2-изопропеициклобутан	287
	экзо,эндо,эндо-Гептацикло[9.3.1.0 <sup>2,10</sup> .0 <sup>3,8</sup> .0 <sup>4,6</sup> .0 <sup>5,9</sup> .0 <sup>12,14</sup> ]-пентадекаи	227	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	3,3,6,6-Тетраметил-транс-трицикло[3.1.0.0 <sup>2,4</sup> ]гексан	296
C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	10,11-Дикарбометокситетрацикло[5.2.2.0 <sup>2,6</sup> .0 <sup>3,5</sup> ]-ундеци-8	244		цис(транс)-1,1-Диметил-5-карбометоксиспиро[2.3]-гексан	449
C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	6-Метил-3(2-циклопропилпропен-1-ил)трицикло-[3.2.1.0 <sup>2,4</sup> ]октан	269	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	<i>n</i> -Гексилциклобутан	281
C <sub>16</sub> H <sub>20</sub>	Диспиро{циклопропан-1',6-пентацикло-[6.3.1.0 <sup>2,7</sup> .0 <sup>3,5</sup> .0 <sup>9,11</sup> ]додекаи-12,1"-циклопропан}	235	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub>	3-Винил-эндо-трицикло[4.2.1.0 <sup>2,5</sup> ]нонадиен-3,7	338
	экзо,экзо,транс,экзо,экзо-Гептацикло-[9.3.1.1 <sup>4,8</sup> .0 <sup>2,10</sup> .0 <sup>3,9</sup> .0 <sup>5,7</sup> .0 <sup>12,14</sup> ]гексадекаи	230	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>	3-Вирилтрицикло[4.2.1.0 <sup>2,5</sup> ]нонен-7	331
	экзо,эндо,транс,экзо,экзо-Гептацикло-[9.3.1.1 <sup>4,8</sup> .0 <sup>2,10</sup> .0 <sup>3,9</sup> .0 <sup>5,7</sup> .0 <sup>12,14</sup> ]гексадекан	231		2,5(6)-Диметилеи-3-экзо-винилбицикло[2.2.1]гептан	321
	экзо,эндо,транс,эндо,экзо-Гептацикло-[9.3.1.1 <sup>4,8</sup> .0 <sup>2,10</sup> .0 <sup>3,9</sup> .0 <sup>5,7</sup> .0 <sup>12,14</sup> ]гексадекан	232		3,7(8)-Диметилеи-экзо-трицикло[4.2.1.0 <sup>2,5</sup> ]нонан	321
C <sub>16</sub> H <sub>30</sub>	1-Аллил-1-( <i>n</i> -децил)циклопропан	191		эндо-Трицикло[4.2.1.0 <sup>2,5</sup> ]нон-7-ен-3-спиро-1'-циклопропан	335
C <sub>19</sub> H <sub>26</sub>	6-Метил-6-циклопропил-экзо,транс-гексацикло-[9.2.1.1 <sup>3,9</sup> .0 <sup>2,10</sup> .0 <sup>4,8</sup> .0 <sup>5,7</sup> ]пентадекан	271	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O	3-Метилеи-7(8)-гидроксиметил-экзо-трицикло-[4.2.1.0 <sup>2,5</sup> ]нонеи-7	355
	5-(2-Циклопропилпропен-1-ил)пентацикло-[7.2.1.1 <sup>3,7</sup> .0 <sup>2,8</sup> .0 <sup>4,6</sup> ]тридекан	271	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>	5(6)-Метил-2-метилеи-3-экзо-винилбицикло[2.2.1]-гептаи	321
				7(8)-Метил-3-метилеи-экзо-трицикло[4.2.1.0 <sup>2,5</sup> ]нонан	321
			C <sub>12</sub> H <sub>14</sub>	5-Метилеи-6-экзо-винилбицикло[2.2.1]гепт-2-ен-7-спиро-1'-циклопропан	334
				8-Метилеи-9-экзо-винилтетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]нонан	322
				3-Метилеи-экзо-пентацикло[5.4.0.0 <sup>2,5</sup> .0 <sup>6,10</sup> .0 <sup>9,11</sup> ]ундекан	322
				3-Метилеи-экзо-трицикло[4.2.1.0 <sup>2,5</sup> ]нон-7-ен-9-спиро-1'-циклопропан	333
			C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	4,4-Диметил-экзо,транс-тетрацикло[5.2.1.0 <sup>2,6</sup> .0 <sup>3,5</sup> ]-децен-8	347
				Спиро(2-метилеи-3-экзо-винилбицикло[2.2.1]гептан-7,1'-циклопропан)	321
				Спиро(3-метилеи-экзо-трицикло[4.2.1.0 <sup>2,5</sup> ]нонан-9,1'-циклопропан)	321
				2(4)-Метил-6-метилеи-7-экзо-вирил-эндо-трицикло[3.2.1.0 <sup>2,4</sup> ]октан	322
				7(9)-Метил-3-метилеи-экзо,эндо-тетрацикло-[4.3.1.0 <sup>2,5</sup> .0 <sup>7,9</sup> ]декаи	322
				Циклобутан-1-спиро-3'-трицикло[3.1.0.0 <sup>2,4</sup> ]гексан-6'-спиро-1"-циклобутан	305
			C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O	3-Метилеи-7(8)-метоксиметил-экзо-трицикло[4.2.1.0 <sup>2,5</sup> ]-нонен-7	356
				1,2-Диметил-3,4-бис(1-метилэтилиден)циклобутен-1	316
			C <sub>12</sub> H <sub>18</sub>	1,2,2,4(5),5,6-Гексаметилтрицикло[3.1.0.0 <sup>4,6</sup> ]гексан	303
			C <sub>12</sub> H <sub>20</sub>		

#### [C<sub>4</sub>]

C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	Циклобутан	277
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	1-Метилциклобутен-1	311
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>	1,2-Диметилеициклобутан	289
	1,3-Диметилеициклобутан	289
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	Винилциклобутан	281
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub>	цис-1,2-Дивинилциклобутан	286
	1,2-Диметил-3-этилиденциклобутен-1	312
	1,2(4)-Диметилтрицикло[3.2.0.0 <sup>2,4</sup> ]гексаи	285
	Диспиро[2.1.2.1]октаи	310
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	<i>n</i> -Бутилциклобутан	279

C <sub>12</sub> H <sub>20</sub>	3,6-Диэтил-3,6-диметил- <i>транс</i> -трицикло[3.1.0.0 <sup>2,4</sup> ]-гексан	301
	1,2,4-Триэтил-3-этиленциклобутен-1	313
C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	1,1,2,2-Тетраметил-5-карбометоксиспиро[2.3]гексан	352
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	<i>транс</i> -1,2-Дибутилциклобутан	283
C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	3-Винил- <i>эндо</i> -трицикло[4.2.1.0 <sup>2,5</sup> ]нона-3,7-диен-9-спиро-1'-циклопропан	339
C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	3,4-Дикарбометокси- <i>экзо</i> -трицикло[4.2.1.0 <sup>2,5</sup> ]нонадиен-3,7	354
C <sub>13</sub> H <sub>16</sub>	3,8(9)-Диметилен- <i>экзо</i> , <i>экзо</i> -тетрацикло[4.4.1.0 <sup>2,5</sup> .0 <sup>7,10</sup> ]ун-декан	327
	9-Метилен- <i>экзо</i> , <i>экзо</i> -трицикло[5.4.1.0 <sup>2,6</sup> .0 <sup>8,11</sup> ]додецен-3(4)	323
	9-Метилен- <i>эндо</i> , <i>экзо</i> -трицикло[5.4.1.0 <sup>2,6</sup> .0 <sup>8,11</sup> ]додецен-3(4)	323
	<i>экзо</i> , <i>транс</i> -Тетрацикло[5.2.1.0 <sup>2,6</sup> .0 <sup>3,5</sup> ]дец-8-ен-4-спиро-1'-циклобутан	349
C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	3-Метилен-7(8)-ацетоксиметил- <i>экзо</i> -трицикло-[4.2.1.0 <sup>2,5</sup> ]нонен-7	357
C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	3,4-Дикарбометокси- <i>экзо</i> -трицикло[4.2.1.0 <sup>2,5</sup> ]нонен-3	353
C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	1-Карбо- <i>трет</i> -бутокси-3,3-диметил-4-метиленциклопентан	450
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>	<i>n</i> -Ноилциклобутан	281
C <sub>14</sub> H <sub>16</sub>	<i>экзо</i> , <i>транс</i> , <i>экзо</i> -Пентацикло[8.2.1.1 <sup>4,7</sup> .0 <sup>2,9</sup> .0 <sup>3,8</sup> ]тетрадекадиен-5,11	340
	<i>экзо</i> , <i>транс</i> , <i>эндо</i> -Пентацикло[8.2.1.1 <sup>4,7</sup> .0 <sup>2,9</sup> .0 <sup>3,8</sup> ]тетрадекадиен-5,11	345
C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	3-Метилен-7,8-дикарбометокси- <i>экзо</i> -трицикло-[4.2.1.0 <sup>2,5</sup> ]нонен-7	357
C <sub>14</sub> H <sub>18</sub>	Спиро{2(4)-метил-6-метилен-7- <i>экзо</i> -винил- <i>эндо</i> -трицикло[3.2.1.0 <sup>2,4</sup> ]октан-8,1'-циклопропан}	322
	10-Метил-9-метилен- <i>экзо</i> , <i>экзо</i> -тетрацикло-[5.4.1.0 <sup>2,6</sup> .0 <sup>8,11</sup> ]тридецен-3	328
	Спиро{7(9)-метил-3-метилен- <i>экзо</i> , <i>эндо</i> -тетрацикло[4.3.1.0 <sup>2,5</sup> .0 <sup>7,9</sup> ]декан-10,1'-циклопропан}	322
	4-Метил-4-циклопропил- <i>экзо</i> , <i>транс</i> -тетрацикло-[5.2.1.0 <sup>2,6</sup> .0 <sup>3,5</sup> ]децен-8	348
C <sub>14</sub> H <sub>20</sub>	3,6-Диметил-3,6-дициклопропилтрицикло[3.1.0.0 <sup>2,4</sup> ]-гексан	304
	Диспиро(циклопентан-1,3'- <i>транс</i> -трицикло[3.1.0.0 <sup>2,4</sup> ]-гексан-6,1''-циклопентан)	307
	4-Метил-4-циклопропил- <i>экзо</i> , <i>транс</i> -тетрацикло-[5.2.1.0 <sup>2,6</sup> .0 <sup>3,5</sup> ]декан	345
C <sub>14</sub> H <sub>24</sub>	3,3,6,6-Тетраэтил- <i>транс</i> -трицикло[3.1.0.0 <sup>2,4</sup> ]гексан	302
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	<i>транс</i> -1,2-Ди( <i>n</i> -пентил)циклобутан	284
	<i>транс</i> -1,2-Ди(3-метилбутил)циклобутан	284
C <sub>15</sub> H <sub>18</sub>	<i>экзо</i> , <i>экзо</i> -Пентацикло[7.5.1 <sup>2,8</sup> .0 <sup>3,7</sup> .0 <sup>10,14</sup> ]пентадекадиен-4,11(12)	330
	2,3(4),5(6)-Трициклопропилбицикло[2.2.0]гексадиен-2,5	317

C <sub>16</sub> H <sub>24</sub>	<i>транс</i> -1,2-Ди(циклогексен-3-ил)циклобутан	285
	Тетракис(изопропилиден)циклобутан	292
C <sub>16</sub> H <sub>28</sub>	1,2,4-Трипропил-3-пропилиденциклобутен-1	314
C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	3,4-Дикарбометоксн-7,8-бензо- <i>экзо</i> -трицикло[4.2.1.0 <sup>2,5</sup> ]нонадиен-3,7	354
C <sub>17</sub> H <sub>20</sub>	12-Метилен- <i>экзо</i> , <i>транс</i> , <i>экзо</i> , <i>экзо</i> -гексацикло-[8.4.1.1 <sup>4,7</sup> .0 <sup>2,9</sup> .0 <sup>3,8</sup> .0 <sup>11,14</sup> ]гексадецен-5	324
	12-Метилен- <i>эндо</i> , <i>транс</i> , <i>экзо</i> , <i>экзо</i> -гексацикло-[8.4.1.1 <sup>4,7</sup> .0 <sup>2,9</sup> .0 <sup>3,8</sup> .0 <sup>11,14</sup> ]гексадецен-5	324
	13-Метилен- <i>экзо</i> , <i>экзо</i> , <i>экзо</i> -гептацикло-[9.4.1.0 <sup>2,10</sup> .0 <sup>3,8</sup> .0 <sup>4,6</sup> .0 <sup>5,9</sup> .0 <sup>12,15</sup> ]гексадекан	324
	13-Метилен- <i>экзо</i> , <i>эндо</i> , <i>экзо</i> -гептацикло-[9.4.0 <sup>2,10</sup> .0 <sup>3,8</sup> .0 <sup>4,6</sup> .0 <sup>5,9</sup> .0 <sup>12,15</sup> ]гексадекан	323
	13-Метилен- <i>эндо</i> , <i>экзо</i> , <i>экзо</i> -гептацикло-[9.4.1.0 <sup>2,10</sup> .0 <sup>3,8</sup> .0 <sup>4,6</sup> .0 <sup>5,9</sup> .0 <sup>12,15</sup> ]гексадекан	323
C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> O <sub>8</sub>	<i>экзо</i> -3,4- <i>эндо</i> -7,8-Тетракарбометокси- <i>экзо</i> -трицикло-[4.2.1.0 <sup>2,5</sup> ]нонен-3	354
C <sub>17</sub> H <sub>24</sub>	6,6-Диметил- <i>экзо</i> , <i>транс</i> -гексацикло-[9.2.1.1 <sup>3,9</sup> .0 <sup>2,10</sup> .0 <sup>4,8</sup> .0 <sup>5,7</sup> ]пентадекан	351
C <sub>18</sub> H <sub>20</sub>	<i>транс</i> -1,2-Дибензилциклобутан	284
C <sub>18</sub> H <sub>28</sub>	Трицикло[9.7.0.0 <sup>2,10</sup> ]октадекадиен-2(3),18	308
C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>	<i>n</i> -Тетрадеканилциклобутан	281
C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>8</sub>	3,4,8,9-Тетракарбометокси- <i>экзо</i> , <i>экзо</i> -тетрацикло-[4.4.1.0 <sup>2,5</sup> .0 <sup>7,10</sup> ]ундекадиен-3,8	354
C <sub>19</sub> H <sub>24</sub>	Циклобутан-1-спиро-4'-гексацикло-[5.5.1.0 <sup>2,6</sup> .0 <sup>3,5</sup> .0 <sup>8,12</sup> .0 <sup>9,11</sup> ]тридекан-10'-спиро-1''-циклобутан	350
C <sub>19</sub> H <sub>26</sub>	6-Метил-6-циклопропил- <i>экзо</i> , <i>транс</i> -гексацикло-[9.2.1.1 <sup>3,9</sup> .0 <sup>2,10</sup> .0 <sup>4,8</sup> .0 <sup>5,7</sup> ]пентадекан	271
C <sub>20</sub> H <sub>24</sub>	6(7),14-Диметилен- <i>экзо</i> , <i>экзо</i> , <i>транс</i> , <i>экзо</i> , <i>экзо</i> -гептацикло[10.4.1.1 <sup>4,9</sup> .0 <sup>2,11</sup> .0 <sup>3,10</sup> .0 <sup>5,8</sup> .0 <sup>13,16</sup> ]октадекан	324
C <sub>21</sub> H <sub>18</sub>	7,8-Дифенил- <i>экзо</i> -трицикло[4.2.1 <sup>2,5</sup> .0]нонадиен-3,7	339
C <sub>21</sub> H <sub>24</sub>	Октацикло[14.2.1.0 <sup>2,15</sup> .0 <sup>3,14</sup> .1 <sup>4,13</sup> .0 <sup>5,12</sup> .0 <sup>6,11</sup> .0 <sup>7,10</sup> ]- <i>экзо</i> , <i>транс</i> , <i>экзо</i> -генейкозадиен-8,17	342
C <sub>28</sub> H <sub>40</sub>	Тетраспиро(пентацикло[9.1.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>5,7</sup> .0 <sup>8,10</sup> ]додекан-3,1'-6,1''-9,1'''-12,1''''-тетракисциклопентан)	307
C <sub>30</sub> H <sub>24</sub>	<i>анти</i> , <i>цис</i> -1,2-Бис(фенилметилен)-3,4-дифенилциклобутан	291
C <sub>44</sub> H <sub>56</sub>	Тетракис(3,4,4,5-тетраметилциклогексадиен-2,5-илиден-1)циклобутан	295
C <sub>60</sub> H <sub>80</sub> O <sub>4</sub>	Тетракис(3,5-ди- <i>трет</i> -бутил-4-оксоциклогексадиен-2,5-илиден-1)циклобутан	294
<b>[C<sub>5</sub>]</b>		
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	Циклопентен	410
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	Циклопентан	358
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	Метилециклопентан	361
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Метилциклопентан	359

$C_7H_{10}$	1,3-Диметиленциклопентан	364	$C_{12}H_{20}O_2$	<i>транс</i> -1-Карбо- <i>трет</i> -бутоксид-3-метил-4-метиленициклопентан	448
$C_7H_{10}O_2$	1-Ацетоксициклопентен-2	439		<i>цис</i> -1-Карбо- <i>трет</i> -бутоксид-3-метил-4-метиленициклопентан	448
$C_8H_{12}$	1-Винил-2-метиленциклопентан	359		8-(Бутил-3-ил-1)тетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]нонен-8	406
$C_8H_{12}O_2$	5-Метиленспиро[2.4]гептан	362	$C_{13}H_{14}$	8-Винилтетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]ион-8-ен-5-спиро-1'-циклопропан	403
	1-Карбометоксид-3-метиленциклопентан	440		8-Метил-9-пропил-1-ил-тетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]нонен-8	404
	1-Ацетоксид-1-метилциклопентен-3	451	$C_{13}H_{14}O_4$	8,9-Дикарбометоксидтетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]нонен-8	456
$C_9H_{10}$	1-Ацетоксид-2-метилциклопентен-2	451	$C_{13}H_{16}$	3,5(6)-Диметилтетрацикло[5.4.0.0 <sup>2,9</sup> .0 <sup>8,10</sup> ]ундекан	380
$C_9H_{12}$	Тетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]нонен-8	389		8-Циклопропилметилтетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]нонан	388
	2-Винилбицикло[2.2.1]гептен-5	412		8-Циклопропил-9-метилтетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]нонан	386
	4,9,7,8-Тетрагидроинден	411		4-Аллилидентрицикло[5.2.1.0 <sup>2,6</sup> ]декан	372
$C_9H_{14}$	1-Изопропилиден-3-метиленциклопентан	365		8- <i>н</i> -Бутилидентетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]ионан	385
$C_9H_{14}O_2$	<i>цис</i> ( <i>транс</i> )-1-Карбометоксид-3,4-диметилциклопентен-2	443	$C_{13}H_{18}$	8- <i>трет</i> -Бутилтетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]ионен-8	396
	1-Карбометоксид-3,4-диметилциклопентен-3	443		4-Метилен-3( <i>Е</i> )-винилтрицикло[5.2.1.0 <sup>2,6</sup> ]декан	372
	1-Карбометоксид-3,5-диметилциклопентен-3	445		4-Метилен-3( <i>З</i> )-винилтрицикло[5.2.1.0 <sup>2,6</sup> ]декан	372
	<i>транс</i> -1-Карбометоксид-2-метил-3-метиленциклопентан	442	$C_{13}H_{20}$	8- <i>н</i> -Пропил-9-метилтетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]нонан	384
	<i>цис</i> ( <i>транс</i> )-1-Карбометоксид-3-метил-4-метиленциклопентан	443	$C_{13}H_{22}O_2$	4-Изопропилидентрицикло[5.2.1.0 <sup>2,6</sup> ]декан	377
	<i>транс</i> -1-Карбометоксид-5-метил-3-метиленциклопентан	445		1-Карбо- <i>трет</i> -бутоксид-3,3-диметил-4-метиленциклопентан	450
$C_{10}H_{12}$	8-Метилтетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]ионан	333,379	$C_{14}H_{16}$	<i>экзо</i> , <i>экзо</i> -Гексацикло[9.2.1.0 <sup>2,10</sup> .0 <sup>3,8</sup> .0 <sup>4,6</sup> .0 <sup>5,9</sup> ]тетрадецен-12 (Димер НБД)	428
$C_{10}H_{14}$	8-Метилтетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]ионен-8	391		<i>эндо</i> , <i>цис</i> , <i>эндо</i> -Гептацикло[8.4.0.0 <sup>2,12</sup> .0 <sup>3,8</sup> .0 <sup>4,6</sup> .0 <sup>5,9</sup> .0 <sup>11,13</sup> ]тетрадекан (Биор-S)	429
$C_{10}H_{14}O_2$	5-Метил-4,9,7,8-тетрагидроинден	412		8-(Циклопентен-1-ил)тетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]нонен-8	403
$C_{10}H_{14}O_4$	2-Ацетоксид- <i>экзо</i> -бицикло[3.3.0]октен-3	452	$C_{14}H_{16}O_2$	8-Циклопропилтетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]ион-8-ен-5-спиро-1'-циклопропан	399
	<i>цис</i> , <i>транс</i> -1,2-Дикарбометоксид-3-метиленциклопентан	453	$C_{14}H_{18}$	1-Карбометоксид-5-фенил-3-метиленициклопентан	446
	<i>цис</i> ( <i>транс</i> )-1,2-Дикарбометоксид-4-метиленциклопентан	455		<i>экзо</i> , <i>экзо</i> -Гексацикло[9.2.1.0 <sup>2,10</sup> .0 <sup>3,8</sup> .0 <sup>4,6</sup> .0 <sup>5,9</sup> ]тетрадекан	428
$C_{10}H_{16}O_2$	1,2-Дикарбометоксид-3-метилциклопентен-2	453		10-Метилен- <i>эндо</i> , <i>экзо</i> -тетрацикло[5.5.1.0 <sup>2,6</sup> .0 <sup>8,12</sup> ]тридецен-3	374
	1,5-Дигидроксид-3,7-диметилтрицикло[3.3.0.0 <sup>3,7</sup> ]октан	435	$C_{14}H_{20}$	8- <i>н</i> -Пропилтетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]ион-8-ен-5-спиро-1'-циклопропан	394
$C_{11}H_{12}$	1-Карбометоксид-3,3-диметил-4-метиленциклопентан	449	$C_{15}H_{14}$	8- <i>н</i> -Пентилтетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]нонен-8	398
	8-Винилтетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]нонен-8	401	$C_{15}H_{16}$	8-Фенилтетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]ионен-8	394
$C_{11}H_{14}$	Тетрацикло[4.3.1.1 <sup>8,10</sup> .0 <sup>7,9</sup> ]ундекадиен-2,4	427		8-Пропил-1-ил-9-метилтетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]ион-8-ен-5-спиро-1'-циклопропан	404
	8-Винилтетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]нонан	377	$C_{15}H_{18}$	8-(Гексин-5-ил-1)тетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]нонен-8	406
	4-Метилен- <i>экзо</i> -трицикло[5.2.1.0 <sup>2,6</sup> ]децен-8	374		3,5(6)-Диметилтетрацикло[5.4.0.0 <sup>2,9</sup> .0 <sup>8,10</sup> ]ундекан-11-спиро-1'-циклопропан	381
$C_{11}H_{16}$	Тетрацикло[4.3.1.1 <sup>8,10</sup> .0 <sup>7,9</sup> ]ундецен-3	421		1,3,6-Трициклопропилфульвей	419
$C_{11}H_{16}O$	8-Этилидеитетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]нонан	381	$C_{15}H_{20}$	8- <i>трет</i> -Бутилтетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]ион-8-ен-5-спиро-1'-циклопропан	397
	8-Этилтетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]ионен-8	392		4,10-Диметилен- <i>экзо</i> , <i>экзо</i> -тетрацикло[5.5.1.0 <sup>2,6</sup> .0 <sup>8,12</sup> ]тридекан	375
	4-Метилен- <i>экзо</i> -трицикло[5.2.1.0 <sup>2,6</sup> ]декан	371	$C_{15}H_{22}$	8- <i>н</i> -Гексилтетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]ионен-8	398
$C_{11}H_{18}$	2-Изопропил-6,6-диметилбицикло[3.1.0]гексен-2-он-4	437			
$C_{12}H_{14}$	3,3,7,7-Тетраметил- <i>транс</i> -трицикло[4.1.0.0 <sup>2,4</sup> ]гептанон-5	436			
	Бицикло[4.1.0]гептан-2-спироциклопентан	369			
	5-Метилен-6- <i>экзо</i> -винилбицикло[2.2.1]гепт-2-ен-7-спиро-1'-циклопропан	334			
	8-Метилтетрацикло[4.3.1.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]нонан-5-спиро-1'-циклопропан	334			
$C_{12}H_{16}$	8-Циклопропилтетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]ионен-8	398			
	5-Аллилиден-1-винилспиро[2.4]гептан	368			
	8-Изопропилидентетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]нонан	382			
	2-Метилтетрацикло[4.3.1.1 <sup>8,10</sup> .0 <sup>7,9</sup> ]ундецен-3	424			
	3-Метилтетрацикло[4.3.1.1 <sup>8,10</sup> .0 <sup>7,9</sup> ]ундецен-3	425			
	8- <i>н</i> -Пропилтетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]ионен-8	393			
	1,4,7-Триметилспиро[4.4]нонан	369			

C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	8,9-Ди- <i>n</i> -пропилтетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]нонен-8	399
C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	3,3,7,7-Тетраметил-5-(2-метилпропен-1-ил)- <i>транс</i> -трицикло[4.1.0.0 <sup>2,4</sup> ]гептан	366
C <sub>16</sub> H <sub>16</sub>	8-Бензилидентетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]нонан	386
C <sub>16</sub> H <sub>18</sub>	8-Фенил-9-метилентетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]нонан	385
C <sub>16</sub> H <sub>20</sub>	8-(Циклопентен-1-ил)тетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]нон-8-ен-5-спиро-1'-циклопропан	403
C <sub>16</sub> H <sub>22</sub>	8-(Гептин-6-ил-1)тетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]нонен-8	407
C <sub>16</sub> H <sub>24</sub>	Пентацикло[7.7.0.0 <sup>2,7</sup> .0 <sup>3,5</sup> .0 <sup>4,8</sup> ]гексадец-9(10)-ен	388
	Трицикло[11.2.1.0 <sup>2,12</sup> ]гексадека-2(3),10 <i>E</i> ,14-триен	389
	10-Циклопропилметилгексацикло-[11.2.1.0 <sup>2,12</sup> .0 <sup>3,8</sup> .0 <sup>4,6</sup> .0 <sup>5,9</sup> ]гексадец-14	388
C <sub>17</sub> H <sub>20</sub>	8-(Гексин-5-ил-1)тетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]нон-8-ен-5-спиро-1'-циклопропан	407
C <sub>17</sub> H <sub>24</sub>	8,9-Ди- <i>n</i> -пропилтетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]нон-8-ен-5-спиро-1'-циклопропан	399
C <sub>17</sub> H <sub>26</sub>	8,9-Ди- <i>n</i> -бутилтетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]нонен-8	399
C <sub>18</sub> H <sub>20</sub>	<i>эндо,эндо</i> -Гексацикло[9.2.1.0 <sup>2,10</sup> .0 <sup>3,8</sup> .0 <sup>4,6</sup> .0 <sup>5,9</sup> ]тетрадец-12-ен-7,14-ди(спиро-1'-циклопропан)	434
	<i>эндо,цис,эндо</i> -Гептацикло[8.4.0.0 <sup>2,12</sup> .0 <sup>3,8</sup> .0 <sup>4,6</sup> .0 <sup>5,9</sup> .0 <sup>11,13</sup> ]-тетрадек-ан-7,14-ди(спиро-1'-циклопропан) (Спиро-бинор- <i>S</i> )	381
C <sub>18</sub> H <sub>22</sub>	8-(Гептин-6-ил-1)тетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]нон-8-ен-5-спиро-1'-циклопропан	408
C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	Пентаэтил-5-аллилциклопентадиен-1,3	414
	Пентаэтил-5-(пропенил)циклопентадиен-1,3	416
C <sub>19</sub> H <sub>30</sub>	8- <i>n</i> -Децилтетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]ионен-8	398
C <sub>20</sub> H <sub>22</sub>	9,9'-Бис(8-метилтетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]нонен-8)	404
	1,2-Ди(тетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]нонен-8-ил-8)этан	406
C <sub>21</sub> H <sub>32</sub>	8- <i>n</i> -Децилтетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]нон-8-ен-5-спиро-1'-циклопропан	398
C <sub>22</sub> H <sub>26</sub>	1,4-Ди(тетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]нонен-8-ил-8)бутан	406
C <sub>23</sub> H <sub>28</sub>	1,5-Ди(тетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]нонен-8-ил-8)пентан	407
C <sub>24</sub> H <sub>18</sub>	1,3,6-Трифенилфульвен	420
	1,4,6-Трифенилфульвен	420
	2,3,6-Трифенилфульвен	420
C <sub>24</sub> H <sub>26</sub>	9,9'-Бис(8-метилтетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]ион-8-ен-5-спиро-1'-циклопропан)	405
C <sub>24</sub> H <sub>42</sub>	Пентапропил-5-(бут-1-Е-ен-1-ил)циклопентадиен-1,3	417
	Пентапропил-5-(бут-2-Е-ен-1-ил)циклопентадиен-1,3	418
C <sub>26</sub> H <sub>30</sub>	1,4-Ди(тетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]нон-8-ен-5-спиро-1'-циклопропан-8-ил)бутан	407
C <sub>27</sub> H <sub>20</sub>	1,3,3-Трифенилинден	413
C <sub>27</sub> H <sub>32</sub>	1,5-Ди(тетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]нон-8-ен-5-спиро-1'-циклопропан-8-ил)пентан	408
C <sub>30</sub> H <sub>26</sub>	9,9'-Би(8-фенилтетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]ионен-8)	405
C <sub>34</sub> H <sub>30</sub>	9,9'-Би(8-фенилтетрацикло[4.3.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]ион-8-ен-5-спиро-1'-циклопропан)	405

[C <sub>8</sub> ]	
C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	Циклооктатетраен-1,3,5,7
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub>	Циклоокта-1 <i>Z</i> ,3 <i>Z</i> -диен
	Циклоокта-1 <i>Z</i> ,4 <i>Z</i> -диен
	Циклоокта-1 <i>Z</i> ,5 <i>Z</i> -диен
C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O	Формилциклооктатетраен-1,3,5,7
C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	1-Метилциклооктатетраен-1,3,5,7
C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	Гидроксиметилциклооктатетраен-1,3,5,7
C <sub>9</sub> H <sub>14</sub>	1-Метилциклоокта-1 <i>Z</i> ,5 <i>Z</i> -диен
	3-Метилциклоокта-1 <i>Z</i> ,5 <i>Z</i> -диен
C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	3-Метоксидициклоокта-1 <i>Z</i> ,5 <i>Z</i> -диен
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	1,2-Дикарбоксидициклооктатетраен-2,4,6,8
C <sub>10</sub> H <sub>10</sub>	1-Винилциклооктатетраен-1,3,5,7
C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	1,2-Диметилциклооктатетраен-1,3,5,7
C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	(1-Гидроксиэтил)циклооктатетраен-1,3,5,7
	(2-Гидроксиэтил)циклооктатетраен-1,3,5,7
C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	Бицикло[6.2.0]дека-1(8) <i>Z</i> ,4 <i>Z</i> -диен
C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	1,2-Ди(гидроксиметил)циклооктатетраен-2,4,6,8
C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	1,4-Диметилциклоокта-1 <i>Z</i> ,5 <i>Z</i> -диен
	1,5-Диметилциклоокта-1 <i>Z</i> ,5 <i>Z</i> -диен
	1,6(5)-Диметилциклоокта-1 <i>Z</i> ,5 <i>Z</i> -диен
	2,4-Диметилциклоокта-1 <i>Z</i> ,5 <i>Z</i> -диен
	3,4-Диметилциклоокта-1 <i>Z</i> ,5 <i>Z</i> -диен
	3,7-Диметилциклоокта-1 <i>Z</i> ,5 <i>Z</i> -диен
	1-Этилциклоокта-1 <i>Z</i> ,5 <i>Z</i> -диен
C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	1-Ацетоксиоктен-2
C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>	<i>n</i> -Пропилциклооктатетраен-1,3,5,7
	3,5,7-Триметиленициклооктеи-1
C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O	(1-Гидрокси-1-метилэтил)циклооктатетраен-1,3,5,7
	(3-Гидроксипропил)циклооктатетраен-1,3,5,7
C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>	3-Метилбицикло[6.2.0]дека-1(8) <i>Z</i> ,4 <i>Z</i> -диен
	4-Метилбицикло[6.2.0]дека-1(8) <i>Z</i> ,4 <i>Z</i> -диен
	1-Циклопропилциклоокта-1 <i>Z</i> ,5 <i>Z</i> -диен
C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	<i>n</i> -Бутилциклооктатетраен-1,3,5,7
	1,3,5,7-Тетраметиленициклооктан
	Трицикло[8.2.0.0 <sup>4,7</sup> ]додека-1(10) <i>Z</i> ,4(7) <i>Z</i> -диен
C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	1,3,5,7-Тетра(гидроксиметил)циклооктатетраен-1,3,5,7
C <sub>12</sub> H <sub>18</sub>	3-(Бутен-1-ил-3)циклоокта-1 <i>Z</i> ,5 <i>Z</i> -диен
	3-(Бут-2-Е-ен-1-ил)циклоокта-1 <i>Z</i> ,5 <i>Z</i> -диен
	1-Метил-5-циклопропилциклоокта-1 <i>Z</i> ,5 <i>Z</i> -диен
C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	5(4),6-Диметоксиметиленициклооктен-1
	1-Ацетокси-4(5)-метилени-8-метилциклооктен-4
	3-Карбозоксн-8-метилциклоокта-1 <i>Z</i> ,5 <i>Z</i> -диен
	3- <i>втор</i> -Бутилциклоокта-1 <i>Z</i> ,5 <i>Z</i> -диен
C <sub>12</sub> H <sub>20</sub>	1,2,5,6-Тетраметилциклоокта-1 <i>Z</i> ,5 <i>Z</i> -диен
C <sub>13</sub> H <sub>18</sub>	3-Циклопропилбицикло[6.2.0]дека-1(8) <i>Z</i> ,4 <i>Z</i> -диен
	4-Циклопропилбицикло[6.2.0]дека-1(8) <i>Z</i> ,4 <i>Z</i> -диен
C <sub>14</sub> H <sub>12</sub>	Фенилциклооктатетраен-1,3,5,7
C <sub>14</sub> H <sub>16</sub>	1-Фенилциклоокта-1 <i>Z</i> ,5 <i>Z</i> -диен

$C_{14}H_{20}$	1,5-Дициклопропилциклоокта-1Z,5Z-диен	496
	Трицикло[9.3.0.0 <sup>4,8</sup> ]тетрадека-1Z,8Z-диен	501
$C_{14}H_{22}$	1-(4-Метилпентен-3-ил-1)циклоокта-1Z,5Z-диен	480
$C_{16}H_{16}O_8$	1,2,4,6-Тетра(карбометоксн)циклооктатетраен-1,3,5,7	538
$C_{16}H_{24}$	2-(Окта-2E,6Z-диен-1-ил)циклоокта-1Z,5Z-диен	482
$C_{17}H_{18}O_8$	Монокарбоэтокситрикарбометоксициклооктатетраен-1,3,5,7	539
$C_{20}H_{16}$	1,2-Дифенилциклооктатетраен-1,3,5,7	520
	1,3-Дифенилциклооктатетраен-1,3,5,7	521
	1,4-Дифенилциклооктатетраен-1,3,5,7	521
	1,5-Дифенилциклооктатетраен-1,3,5,7	521
$C_{20}H_{24}O_8$	1,2,4,6-Тетракарбоэтоксидициклооктатетраен-1,3,5,7	540
	1,3,5,7-Тетракарбоэтоксидициклооктатетраен-1,3,5,7	540
$C_{20}H_{28}$	3,4,7,8-Тетракис(1-метилэтилен)циклоокта-1Z,5Z-диен	497
$C_{20}H_{32}$	3,3,6,6,9,9,12,12-Октаметилпентацикло-[9.1.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>5,7</sup> .0 <sup>8,10</sup> ]додекан	297
	1,2,4,7-Тетраметил-3,5,6,8-тетраэтилциклооктатетраен-1,3,5,7	522
	1,2,4,7-Тетраметил-3,5,6,8-тетраэтилциклооктатетраен-2,4,6,8	522
$C_{20}H_{32}O_4$	1,2,4,6-Тетракис(1-гидрокси-1-метилэтил)циклооктатетраен-1,3,5,7	534
	1,2,4,7-Тетракис(1-гидрокси-1-метилэтил)циклооктатетраен-1,3,5,7	534
	1,3,5,7-Тетракис(1-гидрокси-1-метилэтил)циклооктатетраен-1,3,5,7	534
$C_{28}H_{48}$	3,3,6,6,9,9,12,12-Октаэтилпентацикло[9.1.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>5,7</sup> .0 <sup>8,10</sup> ]-додекан	303
$C_{36}H_{32}$	1,2,4,7-Тетраметил-3,5,6,8-тетрафенилциклоокта-тетраен-1,3,5,7	524
	1,2,4,7-Тетраметил-3,5,6,8-тетрафенилциклоокта-тетраен-2,4,6,8	524

#### [C<sub>10</sub>]

$C_{10}H_{16}$	Циклодека-1E,6E-диен	549
	Циклодека-1Z,5E-диен	544
	Циклодека-1Z,6Z-диен	546
$C_{11}H_{16}$	(8)9-Метиленциклодека-1Z,5E-диен	568
$C_{11}H_{18}$	1-Метилциклодека-1Z,5E-диен	550
	2-Метилциклодека-1Z,5E-диен	550
	3-Метилциклодека-1Z,5E-диен	554
	4-Метилциклодека-1Z,5E-диен	554
	6-Метилциклодека-1Z,5E-диен	550
	7-Метилциклодека-1Z,5E-диен	554
$C_{12}H_{18}$	4,5-Диметилциклодека-1Z,4Z,7E-триен	585
$C_{12}H_{18}O$	8(9)-Метоксиметиленциклодека-1Z,5E-диен	586
$C_{12}H_{20}$	1,6-Диметилциклодека-1Z,5E-диен	558
	2,5-Диметилциклодека-1Z,5E-диен	560
	2,6-Диметилциклодека-1Z,5E-диен	560

$C_{12}H_{20}$	цис-3,4-Диметилциклодека-1Z,5E-диен	563
	цис, транс-3,4-Диметилциклодека-1Z,5E-диен	563
	цис-3,7-Диметилциклодека-1Z,5E-диен	563
	цис, транс-3,7-Диметилциклодека-1Z,5E-диен	563
$C_{12}H_{20}O_2$	1-Ацетоксидициклодека-2Z-ен	543
$C_{13}H_{20}$	8(9)-Изопропилиденциклодека-1Z,5E-диен	570
	8(9)-{Спиро-(1-метилциклопропил)}циклодека-1Z,5E-диен	580
$C_{13}H_{20}O_2$	8(9)-Карбоэтоксидициклодека-1Z,5E-диен	589
$C_{14}H_{22}$	11,11(12,12)-Диметилбицикло[8.2.0]додека-3Z,7E-диен	582
	8(9)-{Спиро-(1,1-диметилциклопропил)}циклодека-1Z,5E-диен	581
$C_{15}H_{20}$	Трицикло[10.2.1.0 <sup>2,11</sup> ]пентадека-4Z,8E,13Z-триен	575
$C_{15}H_{22}$	Трицикло[10.2.0.0 <sup>2,11</sup> ]пентадека-4Z,8E-диен	572
$C_{16}H_{20}$	8-Фенилциклодека-1Z,5E-диен	557
$C_{18}H_{24}$	Тетрацикло[10.5.1.0 <sup>2,11</sup> .0 <sup>13,17</sup> ]октадека-4E,8Z,14Z-триен	576
$C_{18}H_{26}O_2$	13-Ацетоксиметил-экзо(эндо)-трицикло[10.2.1.0 <sup>2,11</sup> ]-пентадека-4Z,8E-диен	590
$C_{18}H_{36}$	n-Октилциклодекан	542
$C_{19}H_{24}O_4$	13,14-Дикарбометокситрицикло[10.2.1.0 <sup>2,11</sup> ]пентадека-4Z,8E,13Z-триен	592
$C_{20}H_{32}$	Бицикло[10.8.0]эйкоза-1(12)Z,14E,18Z-триен	577
$C_{23}H_{32}$	Полный цис-тетрацикло[10.10.1.0 <sup>2,11</sup> .0 <sup>13,22</sup> ]трикоза-4Z,8E,15Z,19E-тетраен	584
$C_{30}H_{42}$	3,4,7,8,10-Пентакис(1-метилэтилен)-9-(3-метилбута-диен-1,2-ил-1)-циклодека-1Z,5Z-диен	571

#### [C<sub>12</sub>]

$C_{12}H_{18}$	Циклодека-1E,5E,9E-триен	595
	Циклодека-1Z,5E,9E-триен	598
	Циклодека-1Z,5Z,9E-триен	603
$C_{12}H_{20}$	Циклодека-1E,5E-диен	594
$C_{13}H_{20}$	1-Метилциклодека-1E,5E,9E-триен	606
	3-Метилциклодека-1E,5E,9E-триен	608
$C_{14}H_{20}O_2$	1-Ацетоксидициклодека-2E,6E,10E-триен	620
$C_{14}H_{22}$	1,5-Диметилциклодека-1E,5E,9E-триен	612
	1,6-Диметилциклодека-1E,5E,9E-триен	613
$C_{14}H_{24}$	7,12-Диметилциклодека-1E,5E-диен	567
$C_{14}H_{24}O_2$	1-Ацетоксидициклодека-2E-ен	593
$C_{15}H_{24}$	1,5,9-Триметилциклодека-1E,5E,9E-триен	495
$C_{16}H_{24}$	3-(Бутен-2E-ил-1)циклодека-1E,5E,9E-триен	610
	3-(Бутен-3-ил-1)циклодека-1E,5E,9E-триен	611
	3-(1-Метилпропен-2-ил-1)циклодека-1E,5E,9E-триен	609
$C_{17}H_{26}$	1-Циклопропил-5,9(8)-диметилциклодека-1E,5E,9E-триен	617
$C_{21}H_{30}$	Тетрацикло[16.3.0.0 <sup>4,8</sup> .0 <sup>11,15</sup> ]генэйкоза-1E,8E,15E-триен	502



# Другие циклы

$C_8H_{10}$	3,5-Диметиленциклогексен-1	459
$C_8H_{12}$	4-Винилциклогексен-1	478
$C_9H_{14}O_2$	1-Ацетоксициклопентен-2	626
$C_{11}H_{18}$	<i>цис</i> -1-Винил- <i>цис</i> -2-(проп-1 <i>Е</i> -ен-1-ил)циклогексан	556
	1-Винил-2-изопропенилциклогексан	551
$C_{11}H_{18}$	1-Метил-1,2-дивинилциклогексан	551
$C_{12}H_{18}$	1,4,7-Триметиленциклононан	627
$C_{12}H_{18}O$	<i>цис</i> -1,2-Дивинил-5-метоксиметиленциклогексан	588
$C_{12}H_{20}$	<i>цис</i> -1,2-Ди(проп-1 <i>Е</i> -ен-1-ил)циклогексан	565
	<i>цис</i> -1,2-Изопропенилциклогексан	561,562
	1-Метил-1-винил-2-изопропенилциклогексан	562
	<i>транс</i> -1-Метил- <i>цис</i> -2-винил- <i>цис</i> -3-(проп-1 <i>Е</i> -ен-1-ил)-циклогексан	565
	<i>цис</i> -1-Метил-2-винил-3-(проп-1 <i>Е</i> -ен-1-ил)циклогексан	565
	<i>цис</i> -1-(Проп-1 <i>Е</i> -ен-1-ил)-2-(проп-1 <i>З</i> -ен-1-ил)циклогексан	565
$C_{13}H_{20}$	4-Изопропилиден- <i>цис</i> -1,2-дивинилциклогексан	571
$C_{14}H_{20}$	2(3)-(Циклопентен-1-ил-1)бицикло[4.3.0]нонен-1	502
$C_{14}H_{22}$	1-(4-Метилпентен-3-ил-1)-4-винилциклогексен-1	481
	2-(4-Метилпентен-3-ил-1)-4-винилциклогексен-1	482
$C_{15}H_{24}$	3,3,6,6,9,9-Гексаметил- <i>цис</i> , <i>цис</i> , <i>транс</i> -тетрацикло-[6.1.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>5,7</sup> ]нонан	623
$C_{16}H_{24}$	4-Винилциклотетрадека-1 $Z$ ,7 $E$ ,11 $E$ -триен	628
	Циклогексадека-1 $E$ ,5 $E$ ,9 $E$ ,13 $E$ -тетраен	629
$C_{18}H_{30}$	3,6,9-Триметил-3,6,9-триэтилтетрацикло[6.1.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>5,7</sup> ]нонан	624
$C_{21}H_{30}$	Триспиро{тетрацикло[6.1.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>5,7</sup> ]нонан-3,1':6,1''-9,1'''-трициклопентан}	625
$C_{21}H_{36}$	3,3,6,6,9,9-Гексаэтил- <i>транс</i> -тетрацикло[6.2.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>5,7</sup> ]нонан	625
$C_{27}H_{24}$	1,3,5-Триметил-2,4,6-трифенилбензол	524

## Научное издание

Джемилев Усейн Меметович, Поподько Наталья Романовна,  
Козлова Елена Викторовна

## МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЙ КАТАЛИЗ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

### Алициклические соединения

Редактор Г.И. Белан

Технический редактор А.Л. Шелудченко

Корректоры Л.В. Лазуткина, М.В. Черниговская

Оригинал-макет подготовлен в издательстве

ИБ № 3118

Подписано в печать 14.07.99. Формат 60x88 1/16. Бумага офс. №1. Гарнитура Таймс

Печать офсетная. Усл. печ. л. 39,69. Усл. кр.-отт. 39,69. Уч.-изд. л. 42,28

Тираж 1000 экз. Заказ 2221. С. 09. Изд. № 4208. ЛР № 010172 от 17.01.97

Ордена "Знак Почета" издательство "Химия"

107076, Москва, Стромынка, 21, корп. 2

Отпечатано в Производственно-издательском комбинате ВИНТИ,

140010, г. Люберцы, Московская обл., Октябрьский пр-т, 403

Тел. 554-21-86